

**Beiträge zur Chemie des Bors:
Cyanoborane
Trikobaltmethyldynyloxyborane
Halogenmethoxyborane**

Rudolf Geltinger

—
1974
—

Beiträge zur Chemie des Bors:
Cyanoborane
Trikobaltmethyldinyloxyborane
Halogenmethoxyborane

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig - Maximilians - Universität
München

vorgelegt
von
Rudolf Geltinger
aus
Neumarkt - St.Veit

1974

Berichterstatter: 1. Prof.Dr.H.Nöth

2. Prof.Dr.W.Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 2.8.1974

MEINER LIEBEN FRAU
MEINEM LIEBEN SOHN
ULRICH



UNIV. LIBRARY
UNIV. LIBRARY
UNIV. LIBRARY



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1971 bis
Dezember 1973 im Institut für Anorganische Chemie der Uni-
versität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer danke ich an dieser
Stelle für viele Anregungen und sein kritisches Interesse.

Inhaltsübersicht

A. Aufgabenstellung

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Cyanoborane als Liganden in Übergangsmetallcarbonylen	2
1. Darstellung von Cyanoboranen	2
a) Neue Wege zu Cyanoboranen	3
Eigenschaften	4
b) Spektroskopische Eigenschaften der Cyanoborane	
CN-Valenzschwingungen	5
^{14}N -Kernresonanz	6
^1H -Kernresonanz	7
^{11}B -Kernresonanz	8
Massenspektren	9
2. Carbonyl-Cyanoboran-Metall-Komplexe	11
a) Reaktion von Cyanoboranen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$	12
b) Spektroskopische Untersuchungen	13
Diskussion der IR-Daten	15
Kernresonanzdaten	18
3. Koordinatives Verhalten von Cyanoboranen gegenüber Trimethylboran, Metallhalogeniden und Triäthylphosphin	
a) Koordinationsverbindungen des Trimethylborans mit CH_3NC , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ und $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BCN}$	19
BMe_3 -Addukte von Aminoborocyaniden und ihre Folgeprodukte	20
b) Koordinationsverbindungen von Metallhalogeniden mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$	20
c) Cyanoboran-Triäthylphosphin-Addukte	23
4. Beschreibung der Versuche - Experimenteller Teil	
Ausgangsverbindungen	24
Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ mit AgCN	25
Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ aus Me_3SiCN	25
Darstellung von 2-Cyano-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-borolidin	26
Darstellung von Dimethylamino-cyano-methylboran	26
Darstellungsversuch von $\text{MeB}(\text{CN})_2$ aus $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$	27
Darstellung von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{CN}$ aus $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$	28
Darstellungsversuch von $\text{MeB}(\text{CN})_2$ aus MeBBr_2	28
Darstellung von Me_2BCN aus Me_2BBr	28
Darstellung von Ph_2BCN	29
Darstellungsversuch von $\text{B}(\text{CN})_3$ aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$	29

Darstellungsversuch von $\text{Me}_2\text{NB}(\text{Me})\text{CN}$ aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ und BMe_3	30
Darstellungsversuch von $\text{Me}_2\text{NB}(\text{Me})\text{CN} \cdot \text{BMe}_3$ in Toluol	30
B-Cyano-dimethyldiazaborolidin und BMe_3 (1:3)	31
B-Cyano-dimethyldiazaborolidin und BMe_3 (1:1)	32
Darstellung des Methylisonitril-Trimethylbor-Addukts	32
Darstellung des Cyano-trimethylsilan-trimethylboran-Addukts	33
Darstellungsversuch von $\text{Me}_2\text{BCN} \cdot \text{PEt}_3$	33
Darstellungsversuch von $\text{MeB}(\text{CN})_2 \cdot \text{PEt}_3$	34
Eisenpentacarbonyl und Bis(dimethylamino)borcyanid in Toluol bei Lichtausschluß	35
in Toluol am Tageslicht	35
in Benzol bei UV-Bestrahlung	36
Di-eisen-enneacarbonyl und Bis(dimethylamino)borcyanid	
Darstellung von Bis(dimethylamino)borcyanid-nickeldicarbonyl	36
Bis(2-Cyano-1,3-dimethyl-1.3.2.-diazaborolidin)-Nickeldicarbonyl	37
Dicarbonyl-bis(trimethylsilylcyanid)-nickel(0)	38
Darstellungsversuch von Dibromo-bis(bis(dimethylamino)-borcyanid)-kobalt(II)	38
Darstellungsversuch von Dijodo-bis(bis(dimethylamino)-borcyanid)-kobalt(II)	38
II. Enneacarbonyl-trikobalt-methylidynyl-oxyborane	41
1. Umsetzung von Dikobaltoktacobonyl mit Phenylborbromiden	
Identifizierung der Reaktionsprodukte	42
Stoffbilanz und Stöchiometrie der Reaktion von PhBBr_2 und $\text{Ph}(\text{Br})\text{BOCH}_2\text{Br}$ mit Dikobaltoktacobonyl	43
2. Spektroskopische Eigenschaften	
^{11}B -NMR-Daten	46
IR-Daten	48
Massenspektralanalyse	48
3. Experimenteller Teil	
Umsetzung von Dikobaltoktacobonyl mit Ph_2BBr	50
Umsetzung von Dikobaltoktacobonyl mit PhBBr_2	51
Umsetzung von Dikobaltoktacobonyl mit $\text{Ph}(\text{Br})\text{BOCH}_2\text{Br}$	51
Umsetzung von Dikobaltoktacobonyl mit BBr_3	52
Stoffbilanz der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Phenylborbromiden	52

III. Darstellung und Eigenschaften von

Brommethylborsäureestern	53
1. Reaktivität von Borhalogeniden mit Äthern und Ketoverbindungen	53
2. Die Trioxanspaltung mit $R_{3-n}BHal_n$	54
Reaktionsmechanismus	54
Eliminierungsreaktionen	55
Nebenreaktionen	57
Aminolyse von Ph_2BOCH_2Br	57
3. Spektroskopische Untersuchungen	58
Abschätzung des Einflusses von Zweitsubstituenten auf die chemische Verschiebung des ^{11}B -Kerns	58
NMR-Vergleich von Me_2BOCH_3 mit Me_2BOCH_2Br	59
BO-Valenzschwingungen	61
Berechnung der chemischen Verschiebung von $BrB(OCH_2Br)_2$ und Br_2BOCH_2Br nach der Methode der paarweisen Addition von Liganden-Inkrementen	63
4. Verfahren zur Abschätzung von Abschirmungsparametern der Substituenten X in Methylboranen $Me_{3-n}BX_n$	64
Interpretation der Inkrementsänderungen	69
Bestimmung von Liganden-Abschirmungsparameter	70
Anwendung der Abschirmungsparameter	72
5. Experimenteller Teil	
Darstellung von Ph_2BOCH_2Br in Hexan	76
Darstellung von Ph_2BOCH_2Br in Benzol	77
Darstellung von Ph_2BOCH_2Br in Toluol	77
Thermolyse von Ph_2BOCH_2Br	78
Aminolyse von Ph_2BOCH_2Br	79
Tris(brommethoxy)boran	79
Darstellungsversuch von Bis(brommethoxy)borbromid	80
Darstellungsversuch von Brommethoxybordiobromid	80
Tris(chlormethoxy)boran	81
Brommethoxy(phenyl)borbromid und Bis(brommethoxy)phenylboran	81
Chlormethoxy(phenyl)borchlorid und Bis(chlormethoxy)phenylboran	82
Brommethoxydimethylboran	82
Bis(brommethoxy)methylboran	82
Paraformaldehyd und BBr_3	83
Formaldehyd und BCl_3	83

IV. Reaktion von Übergangsmetall(O)-Phosphin-Komplexen mit Sauerstoff in Gegenwart von Tetraphenyldiboroxyd	85
1. Allgemeines über die Reaktivität von Sauerstoff mit Organylboranen und Metall(O)phosphinkomplexen	85
2. Darstellung und Eigenschaften von Tetraphenyldie- boroxyd-Phosphinometall-Peroxo-Komplexen	86
3. Spektroskopische Untersuchungen	88
IR-spektroskopische Aussagen	88
Abhängigkeit der aromatischen C-C-Valenzschwingung vom Substituenten	88
Zuordnung von ν_{CC} in $(TPE)_2CoBr \cdot O_2 \cdot Ph_2BOBPh_2$	90
Zuordnung von ν_{CC} in $(Ph_3P)_3Pt \cdot O_2 \cdot Ph_2BOBPh_2$	91
Interpretation der Daten	91
^{11}B - und 1H -NMR-Untersuchung	91
Strukturvorschlag	92
4. Experimenteller Teil	
Oxidation von Tetraphenyldiboroxyd mit Sauerstoff in Gegenwart von Bromo-bis(1,2-Bis(diphenylphosphino) äthan)kobalt(I)	93
Addukt von Tetraphenyldiboroxyd an Tri(triphenyl- phosphin)platin(II)peroxyd	94
Kooxidation von Bis(diphenylboryl)methylamin und Tetrakis(triphenylphosphin)platin(O) mit Sauerstoff	94
Darstellung der Ausgangsverbindungen	95
Analysenmethoden und Spektroskopie	95
C. Zusammenfassung der Ergebnisse	96
D. Literaturverzeichnis	100

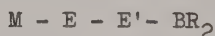
A. Aufgabenstellung

Obleich Übergangsmetall-Komplexe mit dreifachkoordiniertem Bor vom Typ $M-BR_2$ beschrieben wurden¹⁾, bieten sich auch Komplexe vom Typ $M-E-BR_2$ zum Studium einer möglichen Metall-Bor-Bindungsbeziehung an, da sie leichter als erstere zugänglich sind.

Borverbindungen vom Typ BR_3 besitzen lewisacide Eigenschaften. Sie bilden mit Lewisbasen D Addukte vom Typ $R_3BD^{2)}$. Das Boratom wird dadurch elektronisch abgesättigt (Achterschale). In diesem Verhalten gleicht es Metallkationen. Adduktbildung tritt nicht ein, wenn die Lewisacidität des Boratoms herabgesetzt ist, wenn R ein Ligand mit basischen Eigenschaften ist wie OR oder NR_2 , der zur π -Rückbindung zum Bor befähigt ist³⁾. Grenzfälle, in denen das Bor sowohl lewis- wie auch π -acide Eigenschaften besitzt, zeigen ein monomer-dimer-Gleichgewicht, in dem die Äquivalenz von Rückbindungs- und Adduktbildungsenergie gegeben ist⁴⁾⁵⁾

Die π -Acidität des Boratoms in ihrer Wirksamkeit gegenüber Übergangsmetallen zu prüfen, wenn dreifachkoordiniertes Bor im Metall-Liganden vorliegt, erscheint naheliegend, zumal bekanntlich π -acide Liganden wie CO , RNC , PR_3 zur Darstellung von Übergangsmetall-Komplexen niedriger Oxidationsstufe⁶⁾ dienen.

Der vorliegende Beitrag zur Koordination π -acider Borverbindungen an Übergangsmetalle befaßt sich mit der Darstellung einiger Vertreter von Übergangsmetall-Komplexen mit π -acidem Bor in der dritten Koordinationssphäre des Metalls vom Typ



und der Frage: Kann π -acides Bor in derartigen Komplexen zur Delokalisierung von Metallelektronendichte beitragen?

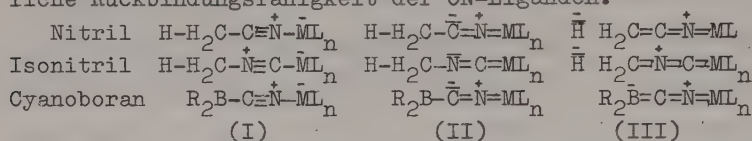
Wie groß ist die π -Acidität des Boratoms im Vergleich zu anderen π -aciden Gruppen?

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Cyanoborane als Liganden in Übergangmetallcarbonylen

Es ist bekannt, daß Organylisonitrile (RNC) in stärkerem Maße Übergangsmetall-Komplexe niedrigerer Oxidationsstufe stabilisieren als Organylnitrile (RCN), da die Rückbindungsfähigkeit (π -Azidität) des Isocyanids größer ist ⁷⁾. Ausgangspunkt dieser Untersuchung ist die Frage: Kann π -acides Bor in Cyanoboran-Metall-Komplexen mehr zur Delokalisierung von Metall-Elektronen-Dichte beitragen als aliphatischer Kohlenstoff in Organylnitril-Metall-Komplexen?

Folgende Valenzbindungs-Strukturen für Nitril-, Isonitril- und Cyanoboran-Metall-Komplexe verdeutlichen die unterschiedliche Rückbindungsfähigkeit der CN-Liganden.



Grenzstruktur (II) ist für die Stabilität des Komplexes maßgebend. Der Elektronegativitätsunterschied von Kohlenstoff und Stickstoff ist die Ursache für die gesteigerte Rückbindungsfähigkeit des Isonitrils im Vergleich zum Nitril. Grenzstruktur (III) besitzt eine geringe Bedeutung bei Nitril- und Isonitril-Komplexen. Sie sollte jedoch in Cyanoboran-Komplexen zur Stabilität beitragen, da die π -Azidität durch die unbesetzte p-Bahn-Funktion am Bor im Vergleich zu aliphatischen Nitrilen erhöht wird.

Die Koordination von Cyanoboranen verläuft jedoch bei den untersuchten Beispielen, wie sich herausstellte, nicht nitrilisch, sondern isonitrilisch, unter Inversion der CN-Gruppe:



Um dieses Ergebnis zu sichern, war eine Untersuchung der Chemie und Struktur der Cyanoborane notwendig.

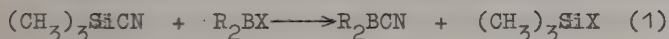
1. Darstellung von Cyanoboranen

Zur Darstellung von Cyanoboranen haben sich bisher zwei Verfahren bewährt: 1) die Reaktion von AgCN mit Borhalogeniden 2) die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ mit Boran oder Borhalogeniden. Reaktionen unter Verwendung von NaCN oder KCN bewährten sich hingegen nicht ⁸⁾.

Goubeau⁸⁾, Meller⁹⁾, Evers¹²⁾, Schell¹¹⁾ benutzten die CN-Halogen-Austauschreaktion zwischen AgCN bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ und Borhalogeniden. Erhalten wurden so $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$, $n\text{Bu}_2\text{BCN}$ und $\text{Et}_2\text{NB}(\text{CN})_2$. Evers¹⁰⁾ fand auch, daß ein CN-H-Austausch zwischen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ und BH_3 zu $(\text{H}_2\text{BCN})_n$ führt, während ein CN- CH_3 -Austausch zwischen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ und Me_3B nicht auftrat.

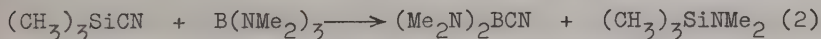
a) Neue Wege zu Cyanoboranen

Von den beiden Verfahren dürfte das zweite eine außerordentliche Variationsbreite zulassen, da zum einen die Cyanogruppe eine hohe Nucleophilie besitzt, zum andern die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe eine gute Abgangsgruppe darstellt. Aus diesem Grunde untersuchten wir das Verhalten von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ gegenüber einer größeren Zahl von Bor-Verbindungen, d.h. es wurde der Substituent X in Boranen verschiedenen Typs gemäß (1) variiert:



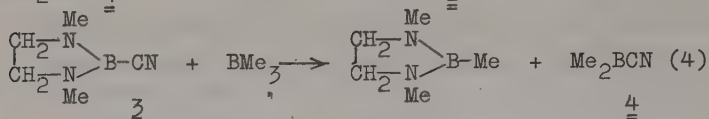
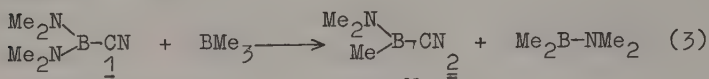
Nach (1) wurde Bis(dimethylamino)borchlorid, 2-Chlor-1,3-dimethyl-1.3.2-diazaboracyclopentan, Dimethylamino-methylborbromid, Dimethylborbromid, Methylbordibromid, Diphenylborbromid und Bis(dimethylamino)methylboran durch CN-Halogen-Austausch in das entsprechende Cyanoboran überführt.

Da auch mit $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ gemäß (2) Bis(dimethylamino)borcyanid in guten Ausbeuten dargestellt werden kann, folgt aus obigem Ergebnis, das Halogenid reaktionsfähiger ist als die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe.



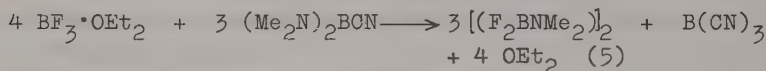
Allerdings nimmt die Reaktionsfähigkeit der Me_2N -Gruppe rasch ab. Von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ ausgehend läßt sich eine Aminogruppe leicht substituieren, die zweite allerdings nur mehr unvollständig. Daher war auf diesem Weg kein $\text{MeB}(\text{CN})_2$ zugänglich. Vielmehr fiel bei der Umsetzung von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ mit Me_3SiCN gemäß Analysen und spektroskopischen Daten ein Gemisch (Kopolymerisat?) von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{CN}$, $\text{MeB}(\text{CN})_2$ und $\text{MeB}(\text{CN})_2 \cdot \text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ an. Selbst das reaktionsfreudige MeBr_2 war nicht in reines, polymeres $\text{MeB}(\text{CN})_2$ umzuwandeln. Es wurde ein Br-haltiges Produkt erhalten.

Während BMe_3 bei Raumtemperatur zu wenig reaktionsfähig ist, die Si-CN-Bindung zu lösen, kann man das Trimethylbor benutzen, um Cyanoborane zu methylieren. Die Reaktionen (3) und (4) typisieren relative Reaktivitäten, die hier auf der verminderten Basizität der Ringstickstoffatome zurückzuführen sind. Die den Spaltungen vorausgehenden Additions-



schritte ließen sich nicht fassen; jedoch muß auf Grund der Produkte angenommen werden, daß im ersten Fall das Trimethylboran an einer Dimethylaminogruppe, im zweiten an die Cyano- gruppe koordiniert. Nach diesem Verfahren ließ sich das mono- mere Bis(dimethylamino)borcyanid in Dimethylamino-methylbor- cyanid überführen.

Die Darstellung eines B(CN)_3 im Sinne der Gleichung (5) gelang nicht. Jedoch liegen Anzeichen dafür vor, daß es sich bei der neben $(\text{Me}_2\text{NBF}_2)_2$ anfallenden braunen Substanz um ein $\text{B(CN)}_3 \cdot \text{OEt}_2$ handeln könnte (^{11}B -NMR-Evidenz).



Eigenschaften

In Übereinstimmung mit Untersuchungen von Goubeau et al.⁸⁾¹³⁾ erwies sich $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ als monomer, des gleichen 2 und 3. 2 konnte nur durch die Reaktion (3) monomer erhalten werden. Nur dimer wurde 2 durch die Umsetzung von $(\text{MeB(NMe}_2)\text{Br})_2$ mit Me_3SiCN erhalten. 4 liegt gemäß Massenspektrum bevor- zugt hexamer vor. Die Molmasse von Diphenylborcyanid ließ sich nicht festlegen; es ist jedoch nicht monomer.

Die polymeren Cyanoborane können mit Triäthylphosphin zu einfachen Addukten abgebaut werden. Diese Addukte sind eben- so wie die oligomeren Cyanoborane wenig oxydations- und hydro- lyse-empfindlich.

In Benzol lösen sich Dimere und Polymere nicht. In CH_2Cl_2 ist die Löslichkeit der Dimeren gut, die von Polymeren gering.

b) Spektroskopische Eigenschaften der Cyanoborane

Kernresonanz- und charakteristische IR-Daten der analytisch gesicherten Cyanoborane finden sich in der Tabelle (1).

Tabelle (1): Kernresonanz- und IR-spektroskopische Daten von Cyanoboranen

	$\delta^{11}\text{B}$ ppm	$\delta^{14}\text{N}$ ppm	$\delta^1\text{H}$ ppm (a)	(b) $\nu_{\text{CN}}, \nu_{\text{BN}}$ cm^{-1}
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ 1	-20,1	+107	+312 -2,75 -2,58	-2,79 2215, 1540
$(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{BCN}$ 2	-20,8	+95	+296 -3,23 -2,85 -2,67 -2,47 (2:3) (2:3)	2230, 1515
$(\text{Me}_2\text{NB}(\text{Me})\text{CN})_2$	-1,4	-		-2,58* Intens. -0,25 = 0,1479 (2:1) 985
$\text{Me}_2\text{NB}(\text{CN})\text{Me}$ 3	-9,8	-	-1,83* -0,22 (2:1)	-2,53* 2225, 1465 -0,02 985 (2:1)
$(\text{Me}_2\text{BCN})_6$	+25	-		-0,20 2280 -
$(\text{MeB}(\text{CN})_2)_n$	-	-	-	2315 -

(a) in Benzol, (b) in CH_2Cl_2 , * Pseudotriplett, * Pseudoquartett

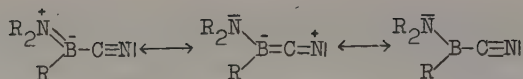
CN-Valenzschwingungen

In den drei monomeren Cyanoboranen 1, 2 und 3 liegt ν_{CN} um 2225/cm. Verglichen mit ν_{CN} von CH_3CN ist diese Bande um 40/cm langwellig verschoben, jedoch weniger als in Me_3SiCN , dessen ν_{CN} um den doppelten Betrag bei kleineren Wellenzahlen liegt. Zum Vergleich seien die Lagen von Valenzschwingungsbanden einiger Cyano- und Isocyano-Verbindungen aufgeführt. Daraus geht klar hervor, daß Cyanonoborane und keine Isocyanoborane vor -

Tabelle (2): ν_{CN} einiger Cyano- und Isocyano-Verbindungen

$\text{Me}_3\text{SiCN}^{14)}$ 2190/cm	$\text{CH}_3\text{NC}^{18)}$ 2166/cm	$\text{CH}_3\text{CN}^{19)}$ 2267/cm
$\text{Me}_3\text{GeCN}^{14)}$ 2191	$\text{PhNC}^{18)}$ 2138	$\text{CF}_3\text{CN}^{19)}$ 2272
$\text{H}_3\text{SiCN}^{14)}$ 2227	$\text{Me}_3\text{CNC}^{18)}$ 2141	$\text{Me}_2\text{NCN}^{21)}$ 2233
$(\text{H}_2\text{BCN})^{10)}$ 2310	$\text{BH}_3\text{CN}^-^{10)}$ 2070	$\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CN}^{21)}$ 2220
$\text{BH}_3\text{CN}^{17)}$ 2180		

liegen. Die im Vergleich zu CH_3CN schwächeren CN-Bindungen in den monomeren Cyanoboranen kann durch die Beteiligung der folgenden Grenzstrukturen am Grundzustand der Moleküle beschrieben werden:

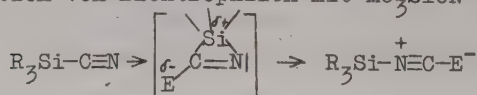


Inwieweit der induktive Effekt der Aminoborylgruppe in Analogie zur Trimethylsilylgruppe zur bathochromen Verschiebung beiträgt, ist schwer abzuschätzen. Nach einer Arbeit von Purcell⁷⁾ führt die Koordination einer elektrophilen Gruppe an CN^- zu einer Abnahme der π -Bindungsenergie und zu einer Erhöhung der σ -Bindungsenergie, so daß nur geringe Änderungen der CN-Bindungsenergie eintreten, die wegen der entgegengesetzten Richtung beider Effekte schwer zuzuordnen ist.

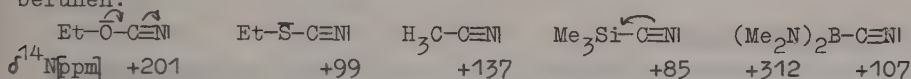
In den oligomeren Cyanoboranen ist νCN zu kürzeren Wellenzahlen verschoben. Dies kann man als weiteres Indiz für die Cyanoborgruppe werten, denn üblicherweise erfolgt eine derartige hypsochrome Verschiebung bei koordinativer Inanspruchnahme der Nitrilgruppe. Bei der Autassoziation von Me_2BCN , die zur Struktureinheit $\frac{4}{2}$ führt, kann jedoch nicht mehr festgestellt werden, ob ursprünglich ein Cyanoboran oder ein Isocyanoboran vorlag, denn beide würden zum gleichen Assoziationsstyp führen. Koordination an der Isonitrilgruppe bewirkt üblicherweise eine Verschiebung von νCN zu kleineren Wellenzahlen. Insofern muß man der IR-Daten ebenfalls im Sinne einer Cyanoboranstruktur der untersuchten Verbindungen werten. Denn nach Purcell erhöht sich bei Koordination von RCN und RNC die σ -Bindungsenergie, die π -Bindungsenergie wird herabgesetzt. Da letzterer Effekt bei RNC viel größer als bei RCN ist, tritt insgesamt eine Schwächung der C-N-Bindung und somit eine Abnahme der C-N-Kraftkonstanten ein.

^{14}N -Kernresonanz

In der Literatur wurde Me_3SiCN vielfach als Isocyanid aufgefaßt, denn die Umsetzung mit Chalkogenen führte zu Trimethylisocyanaten²³⁾ und die Reaktion mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zum Isonitril-Komplex $\text{Me}_3\text{SiNC-Fe}(\text{CO})_4$ ²⁴⁾. Eine andere Arbeit zum Problem der Struktur von Me_3SiCN diskutiert nach IR-Daten ein chemisches Gleichgewicht zwischen dem Nitril- und Isonitril-Derivat²⁵⁾²⁶⁾. Thayer schlägt eine Inversion der Cyanogruppe bei der Reaktion von Elektrophilen mit Me_3SiCN vor²³⁾:

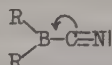


Die ^{14}N -Kernresonanz zeigt deutlich, daß Me_2SiCN Nitrilstruktur besitzt: Me_2SiCN $\sigma^{14}\text{N}$ +85 ppm, MeNC $\sigma^{14}\text{N}$ +218 ppm²⁹⁾, MeCN $\sigma^{14}\text{N}$ +137²⁹⁾. (Die chemische Verschiebung von Isonitrilen liegt im Bereich von +220 bis +180 ppm, die der Nitrile im Bereich von +140 bis +120 ppm)²⁸⁾. Im Vergleich zu Organylcyaniden ist die ^{14}N -Kern-Abschirmung in 1 und 2 sowie im Silylcyanid um ca. 40 ppm tieffeldverschoben. Dies kann nicht, wie bei $\text{C}_6\text{F}_6\text{CN}$ ($\sigma^{14}\text{N}$ +103 ppm) einem erhöhten negativen induktiven Effekt zugeschrieben werden, sondern sollte wie bei EtOCN ($\sigma^{14}\text{N}$ + 201), EtSCN ($\sigma^{14}\text{N}$ +99) auf einem mesomeren Effekt beruhen:

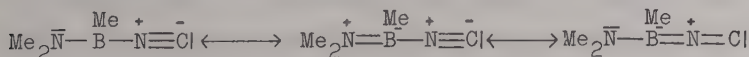


^{11}B -Kernresonanz

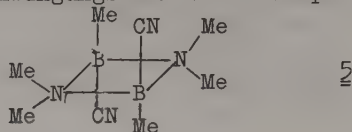
In der Reihe $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCH}_3$ ($\sigma^{11}\text{B}$ -32 ppm)³⁰⁾, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BC}\equiv\text{CH}$ ³²⁾ ($\sigma^{11}\text{B}$ -26 ppm)³²⁾, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ ($\sigma^{11}\text{B}$ -20 ppm)¹¹⁾, erhöht sich die Abschirmung des ^{11}B -Kerns erheblich. Die mit den Gruppen CH_3 , $\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ verbundene Elektronegativitätsänderung ließe den entgegengesetzten Gang erwarten. Man darf also annehmen, daß neben der Abschirmung durch diamagnetisch induzierte Kreisströme⁴⁸⁾ in der Elektronenwolke der Dreifachbindung auch der oben diskutierte Rückbindungseffekt der CN-Gruppe zum Bor einen abschirmenden Einfluß auf den ^{11}B -Kern bewirkt:



In den Verbindungen $\text{Me}(\text{NMe}_2)\text{BCN}$ und $(\text{Me}(\text{NMe}_2)\text{BCN})_2$ liegen zwei verschiedene, nach NMR-Daten nicht ineinander überführbare Isomere vor. Es besteht kein Monomer-Dimer-Gleichgewicht. Die Verbindungen zeigen in CH_2Cl_2 Lösung jeweils nur ein Signal bei $\sigma^{11}\text{B}$ -9,8 ppm bzw. bei $\sigma^{11}\text{B}$ -1,4 ppm. Diese mit -9,8 ppm sehr hohe Abschirmung für eine dreibindige Borverbindung (z.B. $\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{F}$ $\sigma^{11}\text{B}$ -31 ppm) läßt sich am besten mit einer Isonitrilstruktur erklären, denn die starke Hochfeldverschiebung kann nicht nur mit dem oben diskutierten Anisotropie-Effekt der CN-Gruppe zusammenhängen; vielmehr kommt die hohe Abschirmung durch eine zusätzliche π -Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar am Isonitril-Stickstoff zustande:



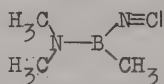
$\sigma^{11}\text{B}$ des dimeren Dimethylamino-methylborcyanids liegt im Bereich von vierbindigem Bor. Wie das Massenspektrum durch das Fragmentation $\text{Me}_2\text{N-B-NMe}_2^+$ nahelegt, handelt es sich um einen BN-Vierring mit trans-ständigen CN-Gruppen, wie er durch 5 dargestellt wird. Dies erklärt das Fehlen einer CN-Valenz-Schwingungs-Bande im IR-Spektrum.



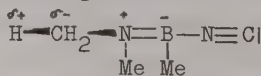
^1H -Kernresonanz

Beim Übergang von $(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{BCH}_3$ zu $(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{BCN}$ beobachtet man eine Tieffeldverschiebung von 20 Hz (Methylenprotonen) bzw. 8 Hz (Methylprotonen). Die Substitution von Methyl durch Chlorid zeigt eine Tieffeldverschiebung von von 19 Hz bzw. 5 Hz. Daraus ist zu entnehmen, daß der negative induktive Einfluß der CN-Gruppe etwa dem des Chlorid entspricht.

Für monomeres $\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{NC}$ findet man ein Pseudoquartett ($\nu^1\text{H}$ -157 -153,6 -150,2 -147,2 Hz) im Verhältnis 1:2:2:1. Da die Abstände zwischen den Signalen 3,4 3,4 und 3,0 Hz betragen, wurde angenommen, daß es sich um die Überlagerung zweier intensitätsgleicher Triplets handelt. Die größere Halbwertsbreite des bei höherem Feld liegenden Triplets wird als Ursache für die unsymmetrische Aufspaltung angesehen. Die beiden Triplets gehen auf eine HCNCH-Kopplung der Protonen der beiden nicht äquivalenten Methylgruppen am Amid-Stickstoff zurück.

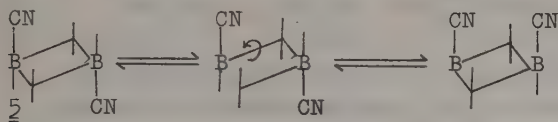


Der Solvenseffekt beträgt -42 Hz beim Übergang von Benzol zu CH_2Cl_2 im Vergleich zu -12 Hz bei $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{NCN}$ für die N-Methyl-Protonen. Dies weist auf eine Erhöhung des Bindungsgrades der BN-Bindung hin:



Für $(\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{CN})_2$ wird ein scharfes Singulett gefunden, das aus einem breiten Triplett herauswächst. Die Flächen von Singulett und Triplett stehen im Verhältnis 1:1. Das Singulett

wird dem BN-Vierring 5 mit trans-ständigen CN-Gruppen zugeordnet. Das Tripletts leitet sich von einem Produkt her, das durch eine Ringöffnung entsteht. Da jedoch nur ein ^{11}B -NMR-Signal gefunden wurde, muß man annehmen, daß es sich um den BN-Vierring handelt mit Cis-Gruppierung der CN-Substituenten, der durch rasche Ringöffnung- Ringschluß-Reaktion mit dem Trans-Derivat im Gleichgewicht steht:



Massenspektren

Die Massenspektren von 1, 2, 5 sowie Me_2BCN wurden aufgenommen um Auskunft über die Struktur zu erhalten.

Tabelle (3): Massenspektroskopische Daten von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ 1

m/e	Ion	20 eV	relat.Intens.	m/e	Ion	relat.Intens.
214	$(\text{Me}_2\text{NB}(\text{CN})_2)_2$		50	59	NMe_3	15
143	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{B}$		20	45	HNMe_2	55
125	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN} = \text{M}$		100	44	NMe_2	65
110	$\text{M} - \text{CH}_3$		100	28	HCN	25
99	$\text{M} - \text{CN}$		30	(m bezogen auf ^{11}B)		
84	$\text{M} - \text{CH}_3, \text{CN}$		40			
81	$\text{M} - \text{NMe}_2$		25			

Wie das Auftreten der Massenzahlen 214 und 143 zeigen, besteht in der Gasphase ein chemisches Gleichgewicht, das unter Disproportionierung von 1 verläuft. Es entstehen dimeres Dimethyl-amino-bordicyanid und Tris(dimethylamino)boran:

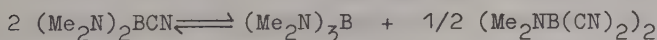


Tabelle (4): Massenspektroskopische Daten von $(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{BCN}$ 2

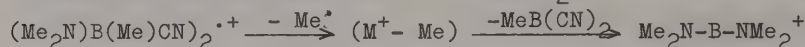
m/e	Ion	70 eV	relative Intensität	m/e	Ion	relative Intens.
123	$(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{BCN} = \text{M}$		100	42		37
93	$\text{M} - \text{Me}$		66	40		20
81	$\text{M} - 2\text{Me}$		23	38		33
65	$\text{M} - 2\text{Me}, \text{CN}, 2\text{H}$		40	30		14
52	$\text{M} - 3\text{Me}, \text{CN}, \text{H}$		37	27	HCN	30

Wie bei 1 stabilisiert sich Molekül-Radikalion von 2 bevorzugt unter Abspaltung eines Methyl-Radikals.

Tabelle (5): Massenspektroskopische Daten von $(\text{Me}_2\text{N}(\text{Me})\text{BCN})_2$ 5

m/e	Ion	70 eV	rel.Int.	m/e	Ion	rel.Int.
192	$(\text{Me}_2\text{NB}(\text{Me})\text{CN})_2 = \text{M}$	1		81	M/2 -Me	62
177	M - Me	70		70	M/2 -CN	37
166	M - CN	1		54	M/2 -Me, CN, H	75
150	M -Me, CN	1		52	M/2 -NMe ₂	62
134	M -Me, 2CN	1		44	NMe ₂	62
99	M -Me, MeB(CN) ₂	100		42	CH ₃ CNH	60
96	M/2	100		27	HCN	31

Das Molekülradikalion zeigt Abspaltung eines Methylradikals, gefolgt von der Eliminierung von $\text{MeB}(\text{CN})_2$:



Dieses Zerfallschema wird als Beweis für das Vorliegen eines BN-Vierrings gewertet.

Das M/2-Ion stammt vermutlich aus einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht in der Gasphase. Die Abspaltung eines Methyl- bzw. Dimethylamid-Radikals ist doppelt so wahrscheinlich wie die Abspaltung Cyanid-Radikals.

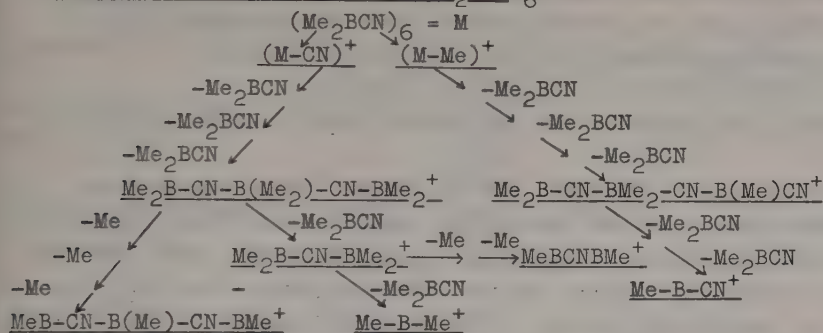
Tabelle (6): Massenspektroskopische Daten von $(\text{Me}_2\text{BCN})_n$

m/e	Ion	70 eV	rel.Int.	m/e	Ion	rel.Int.
402	$(\text{Me}_2\text{BCN})_6 = \text{M}$	0		119	$\text{Me}(\text{CN})\text{BCNBMe}_2$	20
387	M -Me	28		108	$\text{Me}_2\text{BCNBMe}_2$	80
376	M -CN	4		93	Me_2BCNBMe	10
320	M -Me, Me_2BCN	76		78	MeBCNBMe	28
310	M -CN, Me_2BCN	60		66	$\text{Me}_2\text{BCN} - \text{H}$	32
253	M -Me, $2\text{Me}_2\text{BCN}$	80		52	MeBCN	44
242	M -CN, $2\text{Me}_2\text{BCN}$	80		41	MeCN	72
186	M -Me, $3\text{Me}_2\text{BCN}$	68		27	HCN	8
175	M -CN, $3\text{Me}_2\text{BCN}$	100		(bezogen auf m ¹¹ B)		
171	M -2Me, $3\text{Me}_2\text{BCN}$	20				
160	M -Me, CN, $3\text{Me}_2\text{BCN}$	52				

Das Molekülradikalion $(\text{Me}_2\text{BCN})_6$ stabilisiert sich durch Abspaltung eines Methyl- oder eines CN-Radikals. Daraus ergeben sich zwei verschiedene Fragmentierungswege. Ausgehend von $(\text{M}-\text{CN})^+$ bzw. $(\text{M}-\text{Me})^+$ bildet sich nach drei Me_2BCN Eliminierungsschritten $\text{Me}_2\text{B}-\text{CN}-\text{BMe}_2-\text{CN}-\text{BMe}_2^+$ bzw. $\text{Me}_2\text{B}-\text{CN}-\text{BMe}_2-\text{CN}-\text{B}(\text{Me})\text{CN}^+$. Letzteres Teilchen zerfällt unter Abgabe von zwei Molekülen Me_2BCN zu MeBCN^+ . Ersteres bildet nach stufenweiser Methylabspaltung $\text{MeB}-\text{CN}-\text{B}(\text{Me})-\text{BMe}^+$ oder unter Me_2BCN -Eliminierung

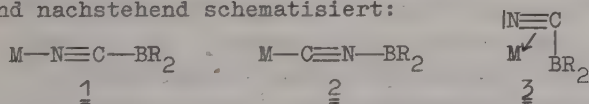
das Fragmentation $\text{Me}_2\text{B-CN-BMe}_2^+$, welches zur doppelten Methyl-Abspaltung bzw. zur Me_2BCN -Abspaltung befähigt ist, und somit in das Teilchen MeB-CN-BMe^+ bzw. Me-B-Me^+ übergeht.

Fragmentierungsschema von $(\text{Me}_2\text{BCN})_6$

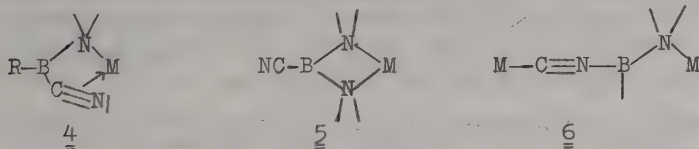


2. Carbonyl-Cyanoboran-Metall-Komplexe

Cyanoborane könnten interessante Liganden sein. Zunächst ist für Cyanoboran eine Koordination über das N-Atom zu erwarten. Dies ist aber weniger günstig als die Koordination über das C-Atom, wobei eine Umlagerung der Cyano- in die Isocyanoforn in Analogie zu Eisencarbonylkomplexen des $\text{Me}_3\text{SiCN}^{(24)}$ oder Me_3GeCN denkbar ist. Darüber hinaus kommt unter Berücksichtigung der Akzeptorfunktion des Bors eventuell aber auch ein π -komplexes Verhalten in Frage. Diese drei Möglichkeiten sind nachstehend schematisiert:



Im Falle von Aminoborcyaniden gesellen sich dazu folgende zusätzliche Bindungsmöglichkeiten:



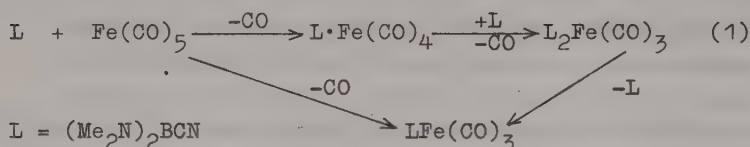
So könnte etwa die π -Koordination der CN-Gruppe durch Einbeziehung der Aminogruppe aus sterischen Gründen begünstigt werden, oder diese übernehmen voll die Ligandenfunktion (ev. über BN- π -Koordination). Schließlich sind noch Koordinations-

polymere denkbar (6). Außerdem könnte oxydative Addition stattfinden oder/und Angriff des Aminoborankomplexes auf die Carboxylgruppen des Metalls.

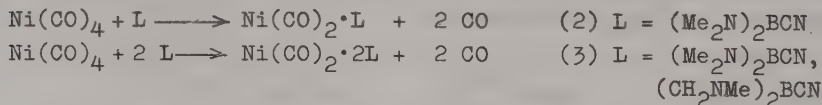
Diese vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten veranlaßten dazu, das Verhalten von Aminocyanoboranen gegen einige Metall(O)-Komplexe zu untersuchen.

a) Reaktion von Cyanoboranen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$

Die Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ führt zunächst unter Abgabe von CO zu der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$, die in Toluol gut löslich ist. Allerdings gelang es nicht, diese Verbindung rein darzustellen, da die CO-Substitution rasch weiterläuft zu $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}]_2\text{Fe}(\text{CO})_3$, das IR-spektroskopisch rein isoliert werden konnte. Beide Verbindungen sind jedoch nur wenig stabil. Sie gehen rasch in das unlösliche, möglicherweise polymere $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$ über:



Ebenso wie $\text{Fe}(\text{CO})_5$ reagiert auch $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ oder $(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{BCN}$. Je nach Versuchsdurchführung erhält man gemäß (2) bzw. (3) Bis(dimethylamino)cyanoboran-nickeldicarbonyl, eine sehr schwer in Benzol und Pentan lösliche Verbindung, oder Bis(bis(dimethylamino)cyanoboran)nickeldicarbonyl, das in Benzol gut löslich ist. Mit 1,3-Dimethyl-2-cyano-diazaborolidin entsteht nur der zweite Verbindungstyp.



Ein Monosubstitutionsprodukt $\text{L} \cdot \text{Ni}(\text{CO})_3$ konnte nicht gefaßt werden. Dies gilt auch für die Umsetzung von Me_3SiCN mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$, die zum kristallinen, jedoch ziemlich zersetzlichen ($\sim 30^\circ\text{C}$) $(\text{Me}_3\text{SiCN})_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ führte. Hierdurch fielen die elementaranalytischen Daten nicht befriedigend aus; aber zusammen mit den spektroskopischen Befunden darf man die Verbindung als gesichert ansehen.

b) Spektroskopische Untersuchung

Die IR- und NMR-Daten der Eisen- und Nickelcarbonylkomplexe enthält Tabelle (1).

Tabelle (1): Bisaminoborcyanid-Metallcarbonyl-Verbindungen*

	$\nu \text{CN cm}^{-1}$	$\nu \text{CO cm}^{-1}$	$\delta^{11} \text{B ppm}$	$\delta^{14} \text{N ppm}$	$\delta^1 \text{H ppm}$
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ Smp. 310 °C	2110	2080 2040 1960 1930			
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ Smp. 225 °C	2185	2071 1995 1960	-18,25		-2,35
$\text{Fe}(\text{CO})_3[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}]_2$	2073 2092	1990 1927			
$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ Smp. 250 °C	2185	2000 1950			
$\text{Ni}(\text{CO})_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}]_2$ Smp. 77 °C	2145 2060	2008 1975	-18,30	+179 +330	-2,37
$\text{Ni}(\text{CO})_2[(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{BCN}]_2$ Smp. 83 °C	2145 2066	2012 1982	-19,60	+186 +290	-2,75 -2,35 (2:3)
$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{SiCN})_2$ Zers. 30°C	2115 2050	2020 1980		+175	-0,04

*Lösungsmittel: Benzol

Die Elementaranalyse der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3^{**}$, dem stabilsten Produkt der $\text{Fe}(\text{CO})_5/(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ -Reaktion, kann auch mit einem $\text{Fe}_2(\text{CO})_5 \cdot 2(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ vereinbart werden. Die IR-Spektren belegen jedoch eindeutig die erste Formulierung.

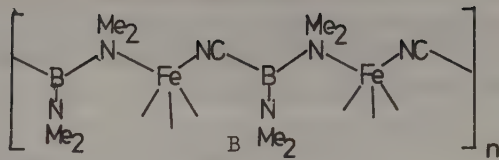
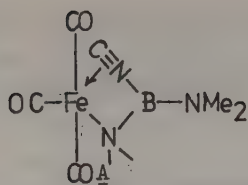
Es finden sich nur drei Banden im Bereich von 2200-1900/cm, von denen zwei der CO-, eine der CN-Gruppe zuzuordnen sind. Der Vergleich mit den IR-Daten von $\text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot \text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CN}$ belegt dies:

$(\text{CO})_3\text{Fe} \cdot \text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CN}^{(21)}$	2110	2080	sch	2040	1960	sch	1930	cm^{-1}
$(\text{CO})_3\text{Fe} \cdot (\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$	2110	2080	sch	2040	1960		1930	cm^{-1}

Die Koinzidenz von Lage und Intensität ist frappierend.

Die IR-Daten sind interpretierbar im Sinne von A oder B.

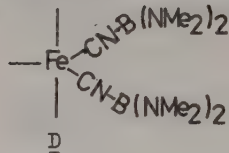
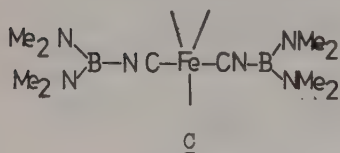
**Schell⁽¹¹⁾ gab die Zusammensetzung mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$ an.



Die Schwerlöslichkeit der Verbindung spricht für das Koordinationspolymere B, für das drei CO-Valenzschwingungen und eine CN-Valenzschwingung zu erwarten sind.

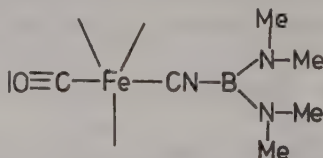
Für $(\text{CO})_3\text{Fe} \cdot 2(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$, das nur in geringen Mengen IR-spektroskopisch rein dargestellt werden konnte, wurden Banden gefunden bei 2092, 2073, 1990(schwach) und 1927/cm. Die beiden ersten sind νCN , die übrigen νCO zuzuordnen.

Von den beiden Modellen C und D dürfte dennoch C das wahr-



scheinlichere sein, da für D zwei νCN und drei νCO zu erwarten sind. Hinzu kommt daß Lage und Intensität der Banden dem $\text{trans}-(\text{MeNC})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ mit νCN 2170/cm, νCO 2009(schwach), 1925/cm gleicht. Die Aufspaltung von νCN könnte eventuell auf einer Beteiligung des Bors an der betreffenden Schwingung beruhen.

Durch Kenntnis der IR-Banden von $(\text{CO})_3\text{Fe} \cdot 2(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ folgt, daß im Löslichen der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ noch eine weitere Verbindung vorliegt, die als $(\text{CO})_4\text{Fe} \cdot (\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ angesehen wird: hierfür sprechen eine CN- und drei CO-Banden im Valenzschwingungsbereich. Dementsprechend sollte der Cyanoboran-Ligand eine axiale Position einnehmen:



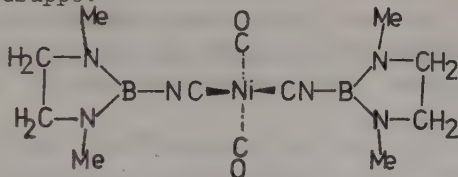
Der Cyanoboran-Ligand $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ (L) wurde in den Strukturvorschlägen stets als Isocyanoboran formuliert. Folgende Argumente, die weiter unten noch näher erläutert werden, sprechen dafür: a) starke Erniedrigung von νCN , b) Übereinstimmung von νCO mit analogen Isonitrilkomplexen nicht aber mit Nitril-

komplexen. Dies lehrt etwa der folgende Vergleich:

$(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{NCMe})$	2267	2064	1976	1959/cm	36)
$(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{CNMe})$	2208	2072	1996	1967/cm	37)
$(\text{CO})_4\text{Fe}\cdot\text{L}$	2185	2071	1995	1960/cm	

Im gleichen Sinne sind die IR-Daten der Nickelkomplexe zu interpretieren, wie aus den Daten der Tabelle (1) und jenen von $(\text{CO})_2\text{Ni}(\text{CNMe})_2$ folgt: νCN 2183, 2148, νCO 2015, 1970/cm³⁸⁾

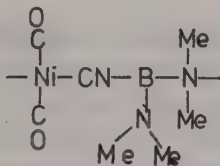
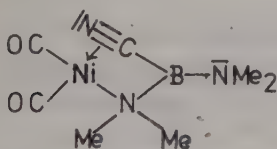
Die starke Erniedrigung von νCN belegt die Koordination über die CN-Gruppe:



Analoges gilt für den Me_3SiCN -Komplex.

Während aus einleuchtenden Gründen das B-Cyano-diazaborolidin nur einen Ni-Komplex liefert, führt das Bis(dimethylamino)-cyanoboran außerdem zu einem schwerlöslichen 1:1-Produkt.

$(\text{CO})_2\text{Ni}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ zeigt IR-Absorptionen bei 2185, 2000 und 1950/cm. ν "BN" wird stark nämlich nach 1640/cm angehoben. Diese Daten können im Sinne eines monomeren oder Polymeren interpretiert werden:

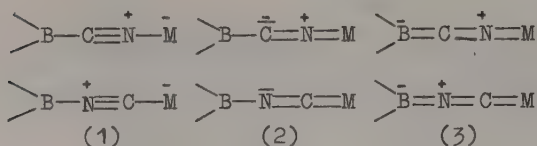


Diskussion der IR-Daten

Die entscheidende Frage, liegen die Cyanoborane als Liganden in der Cyano- oder Isocyanofom gebunden vor, wurde bereits oben angeschnitten und zu Gunsten der Isocyanofom entschieden.

Charakteristisch ist, daß νCN durch die Koordination sehr stark langwellig verschoben wird und νCO bei vergleichbaren Komplexen den Isonitrilmethylcarbonylen entspricht. νCO von Nitril-carbonyl-metall-Verbindungen zeigen, daß etwas mehr negative Ladung auf die CO-Gruppen übertragen wird als bei den Isonitrilkomplexen, d.h. der Stickstoff ist nukleophil ein besserer σ -Donor und schlechterer π -Akzeptor als das C-Atom im Isonitril.

Welche Verhältnisse sollte man bei den Cyanoboranen erwarten? Eine einfache VB-Betrachtung gleicht der von Nitril und Isonitrilen jedoch mit dem Unterschied, daß das Bor das π -Akzeptorpotential erhöhen, das σ -Donorpotential erniedrigen sollte.



Danach sollte man für einen Cyanoboran-Komplex etwas ungünstigere Bindungsverhältnisse als für den Isocyanoboran-komplex, insbesondere dann, wenn Aminogruppen am Bor die Elektromendichte wirksam auffüllen.

Vergleicht man die IR-Daten der Isonitril-Komplexe $\text{L}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ mit $\text{L} = \text{MeNC}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NC}$, Me_3SiNC (Me_2N) $_2\text{BNC}$ so erkennt man, daß

Tabelle (2): Vergleich der Reihe $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{CNR})_2$

R	$\nu \text{CN}_{\text{L}} \text{ cm}^{-1}$	$\nu \text{CN}_{\text{L-Ni}} \text{ cm}^{-1}$	$\nu \text{CO} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta \nu \text{CN} \text{ cm}^{-1}$	$\nu \text{CO} \text{ cm}^{-1}$
$\text{Me}^{38})$	2157,5	2176	2138,5	2015,5	1969 -0,25 3984
$\text{Bu}^{38})$	2143,5	2163	2125	2012	1967 -1,1 3979
SiMe_3	2190	2115	2050	2020	1980 -107,5 4000
$\text{B}(\text{NMe}_2)_2$	2230	2145	2060	2008	1975 -122,5 3983
$\text{HCH}(\text{NMe}_2)_2$	2230	2134	2066	2012	1982 -130 3994

das Donor-Akzeptor-Vermögen von Me_3SiNC geringer als das der Cyanoborane ist, und dieser etwa gleich dem der Alkylisocyanide.

νCN der Alkylisocyanide spaltet im Komplex in zwei Banden auf, deren Schwerpunkt nur wenig von νCN des freien Liganden entfernt ist. Die starke bathochrome Verschiebung von νCN der Liganden Me_3SiNC , (Me_2N) $_2\text{BCN}$ und (CH_2NMe_2) $_2\text{BCN}$ kann nicht, wie νCO der Komplexe zeigt, auf starke Ladungsübertragung an das Metallatom zurückzuführen sein. Sie ist vielmehr verbunden mit dem Übergang Cyanid $\rightarrow$ Isocyanid und dafür ein gutes Indiz (s.w.u.)

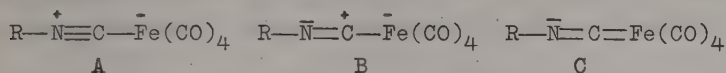
Durch die neue BN-Bindung konkurriert das N-Atom um die Rückbindung zum Bor, dadurch schwächt sich die CN-Bindung und erhöht sich die π -Akzeptoreigenschaft des Kohlenstoffs (hohe Beteiligung der Grenzstruktur 3).

Die IR-Daten von Carbonyl-isonitril-Eisen-Verbindungen ergänzen unsere Vorstellung. Die zum Vergleich erforderlichen Daten finden sich nachstehend in Tabelle (3).

Tabelle (3): Vergleich der Reihe $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CNR}$

R	$\nu\text{CN}_{\text{L}} \text{ cm}^{-1}$	$\nu\text{CN}_{\text{L-Fe}} \text{ cm}^{-1}$	$\nu\text{CO} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta \nu\text{CN} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta \nu\text{CO} \text{ cm}^{-1}$
Me ¹⁴⁾	2157	2218	2072 1996 1967	+60	6035
CMe ₃ ¹⁴⁾	2141	2186	2066 1997 1996	+45	6029
SiMe ₃ ¹⁴⁾	2198	2131	2050 1996 1972	-55	6018
GeMe ₃ ¹⁴⁾	2197	2135	2057 1997 1968	-52	6022
B(NMe ₂) ₂	2230	2185	2071 1995 1960	-45	6026

νCN der Isonitrile wird durch die Koordination um 50-60/cm erhöht, d.h. die Grenzstrukturen B und C sind weniger gravierend als A.



Die Erklärung der langwelligen Verschiebung von νCN bei den Silyl- und Germyl-Verbindungen durch d-Orbitalbeteiligung¹⁴⁾ ist nicht stichhaltig, denn der freie Ligand Me_3SiCN liegt in der Nitril und nicht in der Isonitrilform vor. Hinzu kommt, daß für den Fall der d-Orbitalbeteiligung Ladungsdichte aus dem CN-System entfernt würde; dementsprechend müßten Me_3SiCN und Me_3GeCN schlechtere Donatoren als Me_3CNC sein. Das Gegenteil ist der Fall. Aus dem beim Ni-System genannten Grunde ($\text{pp}(\pi)$ -Rückbindung) ist das Amino-cyanoboran-System aber ein etwas schlechterer Donator.

Daß das Rückbindungsvermögen des Bors eine Rolle spielt, ergibt sich aus folgendem Vergleich. Betrachtet man das "Mittel" der CN-Valenzschwingungen für die drei untersuchten Komplextypen für MeNC und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BNC}$, dann ändert sich νCN für MeNC in Abhängigkeit vom Typ des Komplexes und des Metalls kaum, beim "Cyanoboran" jedoch stark. Eine Erklärung über das Mitwirken des π -aciden Charakter des Bors bietet sich als nahe liegende Erklärung an.

Tabelle (4): MeNC und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ als Liganden in $\text{LM}(\text{CO})_n$

L	$\text{LFe}(\text{CO})_4$	$\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$	$\text{L}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$
$\text{MeNC } \nu\text{CN/cm}$	2186 ¹⁴⁾	2170 ¹⁴⁾	2176 ³⁸⁾
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BNC}$	2185	2082	2102

Wie der Vergleich der Isonitril-Komplexe des Typs $\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ zeigt, führt eine Erhöhung der Elektronendichte am Metall zu einer starken bathochromen Verschiebung von νCN beim Cyanoboran.

Kernresonanzdaten

Durch die Koordination der Cyanoborane in $\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_3^-$ bzw. $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Komplexen erfährt das B-Atom einen geringfügigen Abschirmungsgewinn von 2 ppm. Dieser ist ein Indiz dafür, daß die Koordination über die CN- und nicht über die Me_2N -Gruppe erfolgt. Letzteres hätte eine Tieffeldverschiebung des Signals als Folge wegen der Elektronenverarmung durch den Ammonium-Stickstoff.

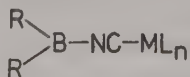
Den Abschirmungszuwachs im Sinne erhöhter π -Ladungsdichte am B-Atom, d.h. verstärkter Rückbindung zu interpretieren, wäre sicher falsch, da gemäß IR-Spektren eine Umlagerung stattgefunden hat. Mutmaßlich ist das Boratom in einem Isocyanoboran besser abgeschirmt als in einem Cyanoboran, wie ein Vergleich von BC- und BN-Verbindungen demonstriert³⁰⁾.

Falls die Cyanoborane als Isocyanoborane koordinieren, dann müßte der Stickstoff der CN-Gruppe besonders stark beeinflusst werden. $\sigma^{14}\text{N}$ von Cyanoboranen und von Me_3SiCN belegen die Cyanostruktur. Durch Koordination eines Organylcyanids an ein Metall erfährt der Stickstoff einen Abschirmungsgewinn um 20-30 ppm⁴⁹⁾, in Isonitril-Komplexen von 0 bis -60 ppm.

Ließe man dieses Verschiebungskriterium unkritisch gelten, so würde man aus der Hochfeldverschiebung des $\sigma^{14}\text{N}_{\text{CN}}$ -Signals auf Cyanokomplexe schließen. $\sigma^{14}\text{N}$ von Nitrilen liegen aber bei wesentlich niedrigerem Feld als $\sigma^{14}\text{N}$ von Isonitrilen; dadurch können die freien Liganden Me_3SiCN bzw. $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ sicher als Cyano-Verbindungen erkannt werden. Da bei der Koordination von Me_3SiCN bzw. $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ eine Hochfeldverschiebung von 80-100 ppm auftritt, kann auf eine Strukturänderung des Liganden vom Nitril zum Isonitril geschlossen werden, zumal diese Umlagerung mutmaßlich mit einer Hochfeldverschiebung verbunden wäre.

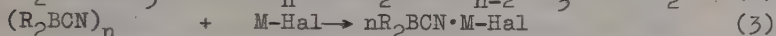
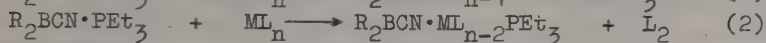
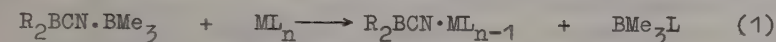
Auch für den Stickstoff der Me_2N -Gruppe ergibt sich eine geringfügige Hochfeldverschiebung. Sie läßt sich über sie bereits diskutierte BNC-Rückbindung erklären, die mehr Ladungsdichte an die Dimethylaminogruppe bringt. In Übereinstimmung damit sind die Protonen dieser Gruppe besser abgeschirmt.

Die Kernresonanzdaten bestätigen insgesamt das aus IR-Daten abgeleitete Strukturmodell für Cyanoboran-Metallcarbonyl-Komplexe:



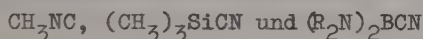
3. Koordinatives Verhalten von Cyanoborane gegenüber Trimethylboran, Metallhalogeniden und Triäthylphosphin

Um Strukturfragen der Cyanoborane-Metallkomplexe aufzuhellen und um weitere Darstellungswege zu erkunden, wurde begonnen, die Chemie der Cyanoborane-Trimethylboran-Addukte, sowie der Cyanoborane-Triäthylphosphin-Komplexe zu untersuchen; denn beide Cyanoboranderivate versprechen nach den Reaktionsweisen (1) bzw. (2) den Zugang zu Bisorganyl-Cyanoborane-Metall-Komplexen:

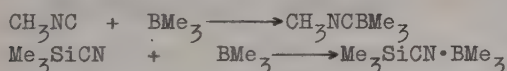


Die unmittelbare Reaktion von oligomeren Cyanoborane könnte nach Reaktion (3) ebenfalls zu Cyanoborane-Metallkomplexen führen.

a) Koordinationsverbindungen des Trimethylborane mit



Methylisonitril lagert in der Kälte leicht 1 Mol Trimethylborane an. Das Addukt ist bis $-30^\circ C$ stabil⁴⁵⁾. Analog dazu addieren sich 1 Mol BMe_3 an Me_3SiCN zu einem bei Raumtemperatur stabilen Produkt, das sich erst bei etwa $100^\circ C$ zu einem öligen Produkt umwandelt.



NMR-Spektren zeigen eine Hochfeldverschiebung des 1H - und des ^{14}N -NMR-Signals im Vergleich zum freien Liganden. Gleiches

Tabelle (4): NMR-Daten von $MeNCBMe_3$ und $Me_3SiCN \cdot BMe_3$ (ppm)

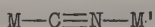
Verbindung	$\delta^{11}B$	$\Delta \delta^{11}B$	$\delta^{14}N$	$\Delta \delta^{14}N$	δ^1H	$\Delta \delta^1H$ **
$MeNC \cdot BMe_3$	+9,6	+95,6	+232	+14	-1,43	-0,25*
$Me_3SiCN \cdot BMe_3$	+10,7	+96,7	+198	+113	-0,40	+0,10

* Protonen der BMe_3 -Gruppe, **bezogen auf die CH_3 -Gruppen = BMe_3
Lösungsmittel: Benzol

gilt auch für das Me_3SiCN -Addukt, jedoch beträgt $\Delta \delta^{14}N$ hier + 113 ppm im Vergleich zu nur 14 ppm in $MeNC \cdot BMe_3$. Dieser beträchtliche Unterschied legt nahe, daß durch die Koordination des BMe_3 an Me_3SiCN sich dieses in Me_3SiNC umlagert. Hierfür spricht auch die Verschiebung von ν_{CN} um $10/cm$ zu kleineren Wellenzahlen bei der Koordination von BMe_3 . Anlagerung an eine

Nitrilform müßte mit einer Erhöhung¹⁹⁾ der Wellenzahl der betreffenden Bande gekoppelt sein.

Danach sieht es so aus, als würde bei einer koordinierten CN-Gruppe vom Typ



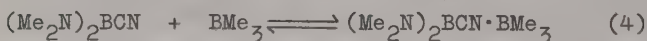
stets dasjenige Atom M' an den Stickstoff gebunden, das π -acider ist, während am C-Atom jenes Atom M gebunden wird, das zu einer möglichst wenig polaren Bindung führt oder/und π -basische Eigenschaften besitzt.

Im Falle von polymeren Verbindungen, wie H_2BCN , Me_2BCN , $(C_3H_9)_2BCN$ und Ph_2BCN sind die aciden Zentren gleichartig; daher kann es auch zu keiner Differenzierung kommen, vielmehr kann man das Polymerisat sowohl als polymeres Cyanoboran wie Isocyanoboram auffassen. Hingegen sollte einem Addukt von BMe_3 an Me_2BCN die Struktur $Me_2BNC \cdot BMe_3$ zukommen.

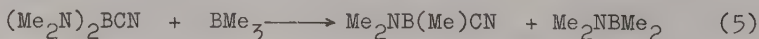
BMe_3 -Addukte von Aminoborcyaniden und ihre Folgeprodukte

Wie vorstehende Untersuchungen zeigen, unterliegen die Aminoborcyanide bei der Koordination an einem Carbonylmetall-Rest einer Umlagerung zum Aminoborisocyanid. Eine solche Umlagerung von der Cyanoform zur Isocyanofom tritt auch bei der Koordination von Me_3SiCN an BMe_3 auf, einem Akzeptor, der nicht zur π -Rückbindung fähig ist. Wie wird sich ein Aminoborcyanid verhalten, dessen π -Azidität durch Aminogruppen am Bor stark herabgesetzt ist?

Bietet man BMe_3 einem Aminoborcyanid an, dann stehen dem Elektronenpaarakzeptor zwei Basenzentren zur Auswahl. Bis-(dimethylamino)borcyanid lagert BMe_3 gemäß (4) reversibel an.



(Addition bei Raumtemperatur/300 Torr, Abspaltung bei Raumtemperatur/ 10^{-3} Torr). Jedoch erfolgt zu 5% (in 24 Stunden, bei 22°C) auch Ligandenaustausch nach (5).

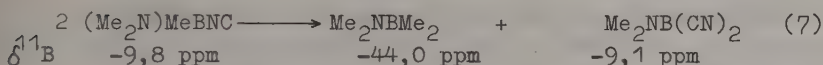
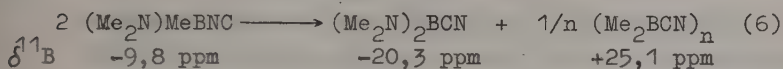


Das durch Reaktion (5) entstehende Me_2NBMe_2 wurde nur durch ¹¹B-NMR-Daten identifiziert, $Me_2NB(Me)CN$ wurde kristallin isoliert und durch Elementaranalyse charakterisiert. Die spektroskopischen Daten und ihre Diskussion finden sich im Abschnitt 1b.

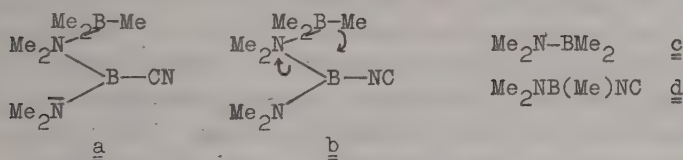
$Me_2NB(Me)CN$ wird im Gegensatz zu dem Reaktionsprodukt der

Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{NB}(\text{Me})\text{Br})_2$ mit Me_3SiCN (s. 1a), das gleiche analytische Zusammensetzung besitzt, als monomer angesehen.

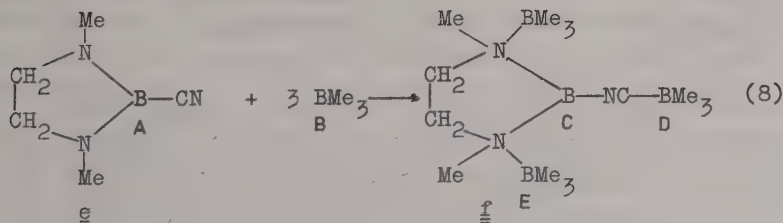
Da $\text{Me}_2\text{NB}(\text{Me})\text{CN}$ kein Monomer-Dimer-Gleichgewicht in CH_2Cl_2 -Lösung zeigt, sondern nur weitere Substituenten-Austausch-Reaktionen nach (6) und (7), welche ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden, kann angenommen werden, daß es sich Dimethylamino - iso-cyano-methylboran handelt: $\text{Me}_2\text{NB}(\text{Me})\text{NC}$ (s. 1b)



Aus dem Zersetzungsprodukt $\text{Me}_2\text{NB}(\text{Me})\text{NC}$ (Reaktion (4) und (5)) folgt, daß die Adduktbildung vornehmlich an der Dimethylamino-gruppe von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ einsetzt, zumindest der Anteil, der zur Spaltung der BN-Bindung führt. Folgender Reaktionsmechanismus kann deshalb vorgeschlagen werden: Im Amin-BMe₃-Addukt a erfolgt durch den Verlust der BN-Rückbindung eine Erhöhung der Azidität am Bor, dies bewirkt die Inversion der CN-Gruppe, es entsteht das Produkt b, welches unter einer 1,3-Methyl-Verschiebung zu Dimethylamin-dimethylboran c und Dimethylamino-isocyano-methylboran d weiterreagiert:

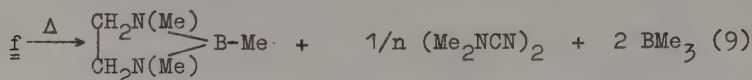


Im Gegensatz zu $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ lagern sich an das B-Cyano-diazaborolidin e drei Mol BMe₃ an. Dies entspricht einer Reaktion nach (8).



$\delta^{11}\text{B}$ -Werte: A -20,8 ppm C -31,7 ppm(?)
 B -86,0 ppm D +21,4 ppm E 0,0 ppm

Beim Erhitzen von f, dessen Struktur wir auf Grund der ^{11}B -NMR-Daten vorschlagen, auf 50 - 100 °C im Vakuum erfolgt Zerfall nach (9), wobei Anzeichen für ein $\text{Me}_3\text{BCNBMe}_2$ ^1H -NMR-spektroskopisch gefunden wurden.

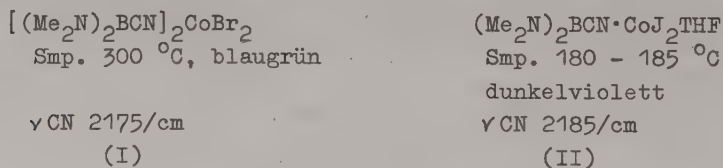


Dieses Reaktionsverhalten bestätigt, daß nur R-NC-BMe_3 -Addukte genügend Stabilität besitzen. Eine Inversion der CN-Gruppe führte im Gegensatz zum BMe_3 -Addukt a, das nach Bildung von b sofort zu c und d zerfällt, zum Isocyano- BMe_3 -Addukt f. Die Ursache für den anderen Reaktionsablauf (8) liegt am Typ des Amidliganden am Bor.

Die Inversion der Cyanogruppe in Cyanoborane tritt demnach ein, wenn entweder die π -Azidität des Boratoms gesteigert wird (BMe_3 -Adduktbildung in Amino-cyanoborane am Amid-Stickstoff), oder einem Cyanoboran verminderter π -Azidität ein Akzeptor angeboten wird, der π -Rückbindungs-Donor-Eigenschaften besitzt (Carbonylmetallkomplexe der Amino-cyanoborane).

b) Koordinationsverbindungen von Metallhalogeniden mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$

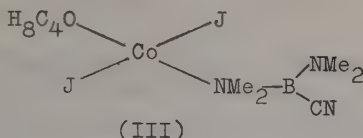
Obige Resultate legen nahe, daß das Aminoborcyanid eher als weiche denn als harte Base anzusehen ist, wobei im Verhalten gegen BMe_3 der harte Charakter begünstigt scheint. Um weitere Informationen über den Basencharakter dieses Liganden zu erhalten, untersuchten wir sein Verhalten gegenüber CoBr_2 und $\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{THF}$. Dabei wurden die Verbindungen (I) und (II) erhalten:



Die Unlöslichkeit von (I) in den üblichen Lösungsmitteln spricht für eine stark polare Verbindung oder ein Koordinationspolymeres. Da νCN im Vergleich zum freien Liganden um etwa 50/cm erniedrigt ist, könnte die CN-Gruppe an der Koordination beteiligt sein. Wahrscheinlicher ist aber, daß die $\text{Me}_2\text{N-Gruppe}$ an das Co-Atom gebunden wird.

Im Gegensatz zu (I) handelt es sich bei (II) wohl um einen monomolekularen Komplex. Seine Farbe spricht für tetrakoordi-

niertes Co gemäß (III). Der Strukturvorschlag begünstigt die Koordination einer Me_2N -Gruppe. Die dadurch erzeugte positive Ladung an einem Dimethyl-ammonium-Stickstoff sollte den CN-Rückbindungsanteil erhöhen und den CN-Dreifachbindungsanteil erniedrigen.



c) Cyanoboran-Triäthylphosphin-Addukte

Der Assoziationsgrad von Cyanoboraneen wird von den restlichen Liganden am Boratom diktiert. Er ist von der Lewis-Azidität des Monomeren abhängig. Die koordinativen Kräfte sind nicht sehr stark, denn Triäthylphosphin löst die koordinative B-CN-B-Bindung in CH_2Cl_2 . Dabei entstehen die bisher nur NMR- und IR-spektroskopisch untersuchten Addukte der Tabelle (5).

Tabelle (5): IR- und ^{11}B -NMR-Daten von Cyanoboran-Triäthylphosphin-Addukten

	$\nu \text{ CN/cm}$	$\delta^{11}\text{B ppm}$
Me_2BCN	2275	+23,3
$\text{Me}_2\text{BCN} \cdot \text{PEt}_3$	2200	+25,6
$\text{Et}_3\text{P} \cdot \text{Me}_2\text{BCN} \cdot \text{Me}_2\text{BCN}$	2275	+23,4
$\text{Et}_3\text{P} \cdot \text{MeB(CN)}_2 \cdot 2\text{MeB(CN)}_2$		+31,4(2) +28,4(1)
$\text{Et}_3\text{P} \cdot \text{Ph}_2\text{BCN}$	2290	+16,4

Die ^{11}B -Daten der Addukte unterscheiden sich nur wenig von denen der $(\text{R}_2\text{BCN})_n$ -Assoziante. Beide enthalten Bor der Koordinationszahl 4. $\nu \text{ CN}$ wird bei der Addition von PEt_3 an $(\text{Me}_2\text{BCN})_n$ um $75/\text{cm}$ zu größeren Wellenzahlen verschoben. Dies kann als Beleg für eine B-CN-B-Struktur in $(\text{Me}_2\text{BCN})_n$ gelten. Ein Hinweis auf eine B-CN-Struktur im Phosphin-Addukt ist die generelle Lage von $\nu \text{ CN}$, die im Nitrilbereich liegt.

Die Addukte zersetzen sich beim Erhitzen im Vakuum reversibel (10); hierbei werden offenbar phosphinärmere Zwischenstufen durchlaufen, wie $\text{Et}_3\text{P} \cdot \text{Me}_2\text{BCN} \cdot \text{Me}_2\text{BCN}$. $\text{Me}_2\text{BCN} \cdot \text{PEt}_3$ zersetzt sich nicht unerwartet leichter als $\text{Ph}_2\text{BCN} \cdot \text{PEt}_3$, da auch Diphenylborhalogenide etwas stärkere Lewis-Säuren sind als Dimethylborhalogenide ²⁾.

Präparative Arbeiten

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren gereinigt und getrocknet.

Spektroskopie

Zur Aufnahme der ^1H -Spektren diente ein Varian A-60-, der ^{11}B - und der ^{14}N -Spektren ein Varian-HA-100-Kernresonanzspektrometer. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich bei ^1H auf internes Tetramethylsilan als Standard, bei ^{11}B auf externes BF_3OEt_2 und bei ^{14}N auf eine gesättigte Lösung von NaNO_3 in Wasser als externen Standard. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckmann IR-10 und der Massenspektren ein Atlas CH_4 -Gerät.

Analysen

Die Analysen wurden in der üblichen Weise durchgeführt: Die C/H/N-Werte bestimmte man durch Verbrennung. Nickel, Eisen und Bor wurden nach Aufschluß mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ komplexometrisch bzw. Bor über die Mannitoborsäure alkalimetrisch bestimmt. Die Komplexverbindungen wurden zum Teil durch das mikroanalytische Laboratorium Dr.F.Pascher, Bonn, durch Totalanalyse charakterisiert.

Ausgangsverbindungen

Zinntetramethyl, das nach einer Vorschrift von Sundermeier⁵⁰⁾ gewonnen wurde, ergab durch Umsetzung mit BBr_3 Methylbordiobromid⁵²⁾ und Dimethylborbromid. Aus Zinntetraphenyl und BBr_3 wurde Ph_2BBr hergestellt⁵¹⁾. Bortrimethyl⁵³⁾, Me_2BNMe_2 ⁵⁴⁾, $\text{MeB(NMe}_2)_2$ ⁵⁵⁾, $\text{B(NMe}_2)_3$ ⁵⁶⁾, $\text{ClB(NMe}_2)_2$ und 2-chloro-1,3-dimethyl-1,3-diazaborolan⁵⁷⁾⁵⁸⁾ wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt. Trimethylsilylcyanid wurde in einer KCN-KCl-LiCl -Schmelze aus Me_3SiCl ⁵⁹⁾ erhalten. Dieses diente zur Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ ⁸⁾. CoBr_2 ⁶¹⁾, CoJ_2 ⁶²⁾ und AgCN ⁶³⁾ wurden nach üblichen Darstellungsvorschriften erhalten. Die käuflichen Metall-Carbonyl-Verbindungen wurden vor Verwendung durch Umkondensieren bzw. Sublimation gereinigt.

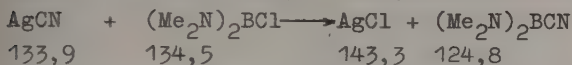
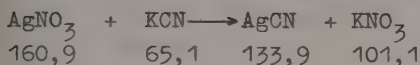
Versuchsbeschreibung

Alle Versuche werden nach Angabe der Stöchiometrie und der Ansatzgröße in Ihrer Ausführung beschrieben. Daran schließt sich die Charakterisierung der Produkte an und das Versuchsergebnis.

4. Experimenteller Teil

1) Darstellung von Cyanoborane

Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ mit AgCN (Vers.1)



Ansatz: 100 g (588 mMol) Silbernitrat, 38,5 g (590 mMol) Kaliumcyanid

Zur kaltgesättigten wässrigen Lösung von Silbernitrat wurde die konzentrierte Kaliumcyanid-Lösung unter Rühren langsam zugetropft. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und dreimal aus heißem, konzentriertem Ammoniak umkristallisiert und bei 80°C im HV getrocknet. Ausbeute 49 g (63 %)

Das kristalline Produkt wurde in der Kugelmühle in Pentan suspendiert und mit Bis(dimethylamino)borchlorid umgesetzt.

Ansatz: 43,0 g (323 mMol) Silbercyanid, 43,2 g (323 mMol) Bis(dimethylamino)borchlorid

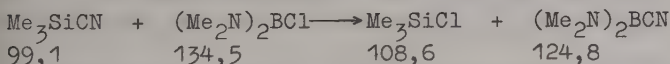
Silbercyanid wurde in 150 ml Pentan vorgelegt und mit 23,7 ml ($d_{20}^{20} = 0,90$) (161,5 mMol) Bis(dimethylamino)borchlorid versetzt. Die Reaktion trat sofort ein. An der Kolbenwandung schied sich etwas metallisches Silber ab. Nach 3 stg. Kochen unter Rückfluß wurde der Niederschlag abgetrennt, erneut mit Pentan aufgenommen und über Nacht mit der zweiten Hälfte des Bis(dimethylamino)borchlorids erhitzt. Beide Pentanlösungen enthielten gemäß des ^1H -NMR-Spektrums nur Bis(dimethylamino)borcyanid. Sie wurden vereinigt und nach Abziehen von Pentan im HV über eine Drehbandkolonne destilliert. Sdp. 30-31°C/10⁻³ Torr, Ausbeute: 30 g (75 %)

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ gef. Sdp. 31°C/10⁻³ Torr, Lit.⁸⁾ Sdp. 42°C/18 Torr

$\delta^{11}\text{B}$ -20,1 ppm, $\nu^1\text{H}$ -165 Hz (o.S.), Lit.¹¹⁾ $\delta^{11}\text{B}$ -20,0 ppm

Ergebnis: $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ entsteht in nahezu quantitativer Reaktion.

Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ aus Me_3SiCN (Vers.2)



Ansatz: 68,5 g (0,51 mMol) Bis(dimethylamino)borchlorid, 50,9 g (0,51 mMol) Trimethylsilcyanid

In 100 ml Pentan wurden 76 ml Bis(dimethylamino)borchlorid ($d_{20}^{20} = 0,90$) und 36,6 ml des Silcyanids ($d_{20}^{20} = 1,39$) gemischt und sofort langsam über eine Kolonne destilliert. Zunächst wurden bei 730 Torr 43 g Me_3SiCl (80 %), Sdp. 57,3°C, erhalten. Die Fraktionierung des Rückstands bei 10⁻³ Torr ergab folgende Fraktionen:

I	16-18°C	$\nu^1\text{H}$	-150 - 160 Hz
II	18-31°C	$\nu^1\text{H}$	- 160 -166 Hz
III	28°C	$\nu^1\text{H}$	-165 Hz; Ausbeute 50 g (80 %)

Fraktion III: $C_5H_{12}BN_3$ 124,96

ber. C 48,08 H 9,67 B 8,65 N 33,65 %

gef. C 47,47 H 9,14 B 8,85 N 29,87 %

MG kryosk. in Benzol 144, massenspektr. 125 (bez. auf ^{11}B)

NMR ν^1H -165 Hz (o.S.) $\sigma^{11}B$ -20,1 ppm (o.S.) $\sigma^{14}N$ +107 +312

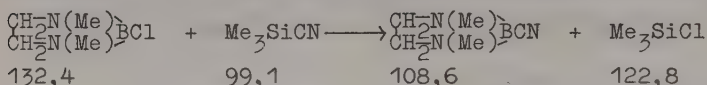
-166 Hz (THF) -20,2 ppm (THF)

-155 Hz (Benzol) -20,4 ppm (Benzol)

IR ν_{CN} 2230 cm^{-1} (Benzol)

Ergebnis: Das auf diesem Weg dargestellte $(Me_2N)_2BCN$ ist identisch mit dem Produkt aus der Umsetzung von $(Me_2N)_2BCl$ mit Silbercyanid.

Darstellung von 2-Cyano-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-borolidin (Vers.3)



Ansatz: 19,9 g (151 mMol) 2-Chloro-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-borolidin, 14,4 g (165 mMol) Trimethylsilylcyanid

Zu 20 ml ($d^{20}_4 = 0,995$) des Borolidinchlorids wurden 11,9 ml ($d^{20}_4 = 1,389$) des Silylcyanids gegeben und das Gemisch bei 730 Torr destilliert.

Sdp bis 58°C Ausb. 16 g Me_3SiCl (95 %)

Sdp. 58 - 115°C Ausb. 2 g Me_3SiCN

Der Destillationsrückstand wurde bei 0,1 Torr fraktioniert:

I Sdp. bis 32°C

II Sdp. 32-33°C Ausb. 17 g (93 %), Smp. 17°C

Fraktion II: $C_5H_{10}BN_3$ 122,95

ber. C 48,86 H 8,19 B 8,79 N 34,18 %

gef. C 48,12 H 8,12 B 9,0 N 31,66 %

MG kryosk. in Benzol 188, massenspektr. 123 (bez. auf ^{11}B)

NMR ν^1H -194(2) - 160(3) Hz (o.S.) $\sigma^{11}B$ -20,8 ppm (o.S.)

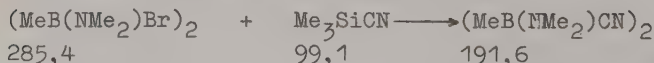
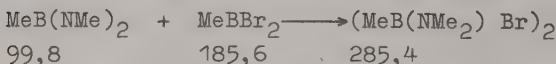
-198(2) - 162(3) Hz (CH_2Cl_2) $\sigma^{14}N$ +95 +296 ppm

-171(2) - 148(3) Hz (Benzol) (Benzol)

IR ν_{CN} 2230 cm^{-1} (Benzol)

Ergebnis: In quantitativer Umsetzung bildete sich Diazaborolidin-cyanid. Wie das kryoskopische Verhalten zeigt, assoziiert die Verbindung. Die ν_{CN} -Schwingung ändert sich gegenüber $(Me_2N)_2BCN$ nicht.

Darstellung von Dimethylamino-cyano-methylboran (Vers.4)



Ansatz: 1,0 g (10mMol) $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$, 2,0 g (10,8 mMol MeBr_2 ,
 1,0 g (10mMol) Me_3SiCN)
 Zum Aminoboran in 10 ml Toluol wurde bei RT Methylbor-
 bibromid gegeben. Dabei bildete sich ein farbloser, kristal-
 liner Niederschlag, der bei Zugabe von Me_3SiCN sofort wieder in
 Lösung ging. Nach 12 Stdn. lagen farblose Kristalle vor. Diese
 wurden abgetrennt und im HV bei 140°C sublimiert. Ausb. 1,5 g
 (79 %), Smp. 155-157°C.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{BN}_2$ 95,93 ber.C 50,08 H 9,45 B 11,29 N 29,21 %
 gef.C 49,55 H 9,24 B 11,35 N 26,98 %

MG massenspektrosk. 192 (bez. auf ^{11}B)

NMR ^1H -154 Hz -172 -155 - 138 Hz -15 Hz (CH_2Cl_2)
 4 : 1 : 2 : 1 : 4

$\delta^{11}\text{B}$ -1,35 ppm (kein weiteres Signal)

IR keine ν_{CN} -Absorbtion

Ergebnis: In glatter Reaktion entstand $(\text{MeB}(\text{Me}_2\text{CN})_2)_2$. Aus dem
 im Massenspektrum auftretenden Fragmentation $\text{Me}_2\text{NBNMe}_2$ kann ge-
 schlossen werden, daß ein BN-Vierring vorliegt. Aus den $\sigma^1\text{H}$ -Wer-
 ten geht hervor, daß zwei Isomere vorliegen im ungefähren Ver-
 hältnis 1:1.

Darstellungsversuch von $\text{MeB}(\text{CN})_2$ aus $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ (Vers.5)

$\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2 + 2 \text{Me}_3\text{SiCN} \longrightarrow \text{MeB}(\text{CN})_2 + 2 \text{Me}_3\text{SiNMe}_2$
 99,8 99,1 78,8 117,1

Ansatz: 10 g (100 mMol) $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$, 20 g (202 mMol) Me_3SiCN
 Die Reaktionskomponenten wurden vereinigt und das Ge-
 misch langsam fraktioniert destilliert.

I Sdp. 84°C/730 Torr ^1H -146 Hz -1 Hz (2 : 3) $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$
 Ausb. 12g (51 %) (40 % bez. auf Reaktionsmasse)

II Sdp. 85-116°C/730 Torr ^1H neben $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ Me_3SiCN (-17,5 Hz)
 Ausb. 1,2 g

III farbloser Rückstand Smp. 102 -144°C, Ausb. 16 g (205 %)
 (53 % bez. auf Reaktionsmasse)

^1H -184(1) -169(1) -153(2) -21(2) -6(1) Hz
 $\delta^{11}\text{B}$ -31,4 - 1,73 + 14,15 ppm

III wurde dreimal aus CH_2Cl_2 umkristallisiert und analysiert:

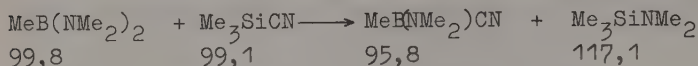
	gef. III	III/1	III/2	III/3	ber. $\text{MeB}(\text{CN})_2$	ber. $\text{MeB}(\text{CN})_2 \cdot \text{Me}_3\text{SiNMe}_2$
% C	40,44	44,40	47,72	45,18	46,80	48,2
% H	7,50	8,06	8,02	8,29	3,86	9,45
% N	26,56	24,96	31,01	30,90	36,08	22,06

NMR III/3 ^1H -167(1) -150(2) -131(1) -158(2) -33(3) -4,5(1) Hz
 $\delta^{11}\text{B}$ - 31,2 - 1,66 ppm (Lösungsmittel CH_2Cl_2) -20(1)

Ergebnis: Es ist ein Produktgemisch entstanden:

$(\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{CN})_2$ ^1H -167 -150 -131 -20 Hz (Vergleich Vers.4) $\delta^{11}\text{B}$ -1,6
 $\text{MeB}(\text{CN})_2 \cdot \text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ ^1H -158 -33 -4,5 Hz $\delta^{11}\text{B}$ +14,15 ppm
 verm. $\text{MeB}(\text{CN})\text{NMe}_2$ ^1H -184 Hz $\delta^{11}\text{B}$ -31,4 ppm

Darstellung von MeB(NMe₂)₂CN aus MeB(NMe₂)₂ (Vers.6)



Ansatz: 5 g MeB(NMe₂)₂, 5 g Me₃SiCN (50 mmol)

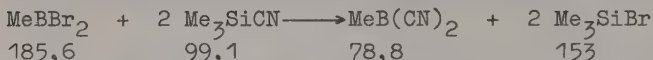
Ausführung wie Vers.5. Der farblose Destillationsrückstand wurde aus CH₂Cl₂ umkristallisiert: Smp 154°C, Ausb. 4,7 g (99 %)

C₄H₉BN₂ 95,93 ber. C 50,08 H 9,45 B 11,29 N 29,21 %
gef. C 48,44 H 9,08 N 33,94 %

NMR $\nu^1\text{H}$ -170(1) -154(3) -134(1) -15(2) Hz $\delta^{11}\text{B}$ -1,54 ppm

Ergebnis: Der Vergleich der NMR-Daten mit (MeB(NMe₂)₂CN)₂ aus Vers.4 zeigt, daß die Reaktion im erwarteten Sinn ablief. Der CN-NMe₂-Austausch zwischen Si und B ist eine Darstellungsmethode für Cyanoboranderivate.

Darstellungsversuch von MeB(CN)₂ aus MeBBr₂ (Vers.7)



Ansatz: 2 g (10,8 mmol) MeBBr₂, 2 g (20,2 mmol) Me₃SiCN

Zu Me₃SiCN wurde in 20 ml Toluol bei -78°C MeBBr₂ gegeben. Die Reaktionslösung zeigte bei RT drei $\nu^1\text{H}$ -NMR-Signale: -29 Hz (Me₃SiBr), -13 Hz (Me₃SiCN), -45 Hz (vermutlich MeB(Br)CN). Durch Destillation wurde Me₃SiBr ($\nu^1\text{H}$ -25 Hz) aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Als Rückstand lag eine braunes, amorphes Produkt vor ($\nu^1\text{H}$ -36 Hz).

C 36,1 % H 4,3 % Br 25,0 % N 23,8 % (B 10,8 % = Diff.zu 100%)

IR ν_{CN} 2315 cm⁻¹ (CH₂Cl₂), 2305 cm⁻¹ (Nujol)

Ergebnis: Aus dem Br/N-Verhältnis kann geschlossen werden, daß 2 MeB(CN)₂·MeB(CN)Br vorliegt (ber. C 40,2 % H 3,13 % B 11,1 % Br 27,8 % N 24,3 %).

Darstellung von Me₂BCN aus Me₂BBr (Vers.8)



Ansatz: 1,2 g (10 mmol) Me₂BBr, 1 g (10 mmol) Me₃SiCN

In 5 ml Pentan wurde Me₃SiCN zu Me₂BBr bei -78°C gegeben. Alle flüchtigen Produkte wurde bei RT im HV abkondensiert. Der farblose Rückstand wurde bei 100°C/HV sublimiert. Bei der Sublimation bildete sich neben dem schwerflüchtigen, kristallinen Sublimat ein höher flüchtiges Produkt, das aus dem Kondensat der Sublimation isoliert wurde. Dieses ebenfalls kristalline Produkt war nach IR und NMR identisch mit dem Sublimat. Smp 82 -84°C, Ausb.5,5 g (82 %)

Das entstandene und sublimierte Me₂BCN löst sich zunächst in CH₂Cl₂, fällt jedoch nach kurzer Zeit als gelartiger Niederschlag wieder aus.

C₃H₆BN 66,89 ber. C 53,86 H 9,03 B 16,16 N 20,93 %
gef. C 52,50 H 8,72 B 16,0 N 20,85 %

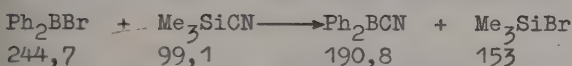
MG massenspektrosk. 402 (bez. auf ^{11}B) gef. $(\text{Me}_2\text{BCN})_6\text{-Me}$ m/e =
 387 (B_6 -Isotopenmuster m/e = 383(1) 384(6) 385(18) 386(30)
 387(23))

NMR $\nu^1\text{H}$ -12 Hz (CH_2Cl_2) $\delta^{11}\text{B}$ +6 ppm + 25 ppm

IR ν_{CN} 2280 cm^{-1} (KBr)

Ergebnis: Me_2BCN liegt in Polymerisationsgraden unterschiedlicher Größe vor. In der Gasphase, wie Sublimation und Massenspektrum zeigen, beträgt n in $(\text{Me}_2\text{BCN})_n$ maximal 6. Wie aus dem Lösungsverhalten in CH_2Cl_2 zu entnehmen ist, löst sich das Produkt bis n = 6, wandelt sich jedoch nach kurzer Zeit zu einem Produkt höherer Polymerisationsgrade um.

Darstellungsversuch von Ph_2BCN (Vers. 9)



Ansatz: 10 g (40,5 mMol) Ph_2BBr , 4 g (40,4 mMol) Me_3SiCN

Die Reaktionspartner wurden unter Rühren zusammengegeben. Dabei erwärmte sich das Gemisch auf etwa 80°C. Die ölige Reaktionsmischung wurde im HV bei RT von Me_3SiBr befreit. Schließlich lag eine zähe, braungefärbte Masse vor.

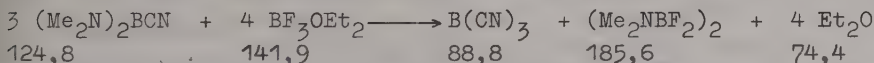
Kondensat: 6,0 g (98 %) $\nu^1\text{H}$ -31 Hz (Me_3SiBr)

Rückstand: 7,5 g (97,5 %), unlöslich in Benzol, CH_2Cl_2 , MeCN, THF

Der Rückstand wurde mit PET_3 in CH_2Cl_2 "depolymerisiert" (Vers.18).

Ergebnis: Aus der Stoffbilanz der Umsetzung ergibt sich die quantitative Bildung von Ph_2BCN . Aus der Unlöslichkeit ist zu schließen, daß Ph_2BCN polymer vorliegt.

Darstellungsversuch von B(CN)_3 aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ (Vers.10)



Ansatz: 1,88 g (13,3 mMol) BF_3OEt_2 , 1,24 g (10 mMol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$
 1,68 ml BF_3OEt_2 ($d^{20}_4 = 1,12$) und 1,36 ml $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$
 ($d^{20}_4 = 0,91$) wurden in 5 ml Toluol 24 Stdn. bei RT gerührt. Dabei schied sich ein braun gefärbtes Öl ab, welches nach 24 Stdn. zu einem braunen Feststoff erstarrte (I). Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingengt und der farblose Rückstand untersucht (II).

(I) NMR $\delta^{11}\text{B}$ + 0,9 ppm + 24 ppm (Aceton)

IR ν_{CN} 2240 cm^{-1} (THF)

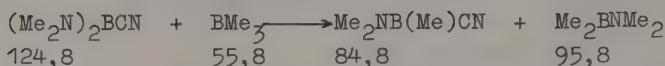
(II) NMR $\delta^{11}\text{B}$ -20,2 ppm +0,4 ppm +8,0 ppm + 22,6 ppm

$\nu^1\text{H}$ -153 Hz -136 Hz (Benzol)

Eine Trennung der Gemische wurde nicht vorgenommen.

Ergebnis: Produkt (I) besteht nach $\delta^{11}\text{B}$ aus einer Mischung von Dimethylaminobordifluorid ($\delta^{11}\text{B}$ +0,9 ppm) und vermutlich polymerem B(CN)_3 . Das Produktgemisch (II) enthält nach $\delta^{11}\text{B}$ BF_3OEt_2 (+ 0,4 ppm), $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ (-20,2 ppm) und vermutlich höher ^3CN -substituierte Aminoboran-Äther-Addukte.

Darstellungsversuch von $\text{Me}_2\text{NB}(\text{Me})\text{CN}$ aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ und BMe_3
(Vers. 11)



Ansatz: 2,5 g (20,1 mMol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$, 20 mMol BMe_3
Zu $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ wurde im HV ein BMe_3 -Überschuß (etwa 100 mMol) kondensiert. Nach dreimaligem Wiederholen ergab sich eine BMe_3 -Druck-Differenz in der Apparatur, die einer BMe_3 -Menge von 20 mMol entsprach. Bei -78°C wurde vom öligen Reaktionsprodukt BMe_3 abgepumpt. Es wurden 17,5 mMol BMe_3 erhalten (88 %).

Das zurückbleibende Öl wurde mit 5 ml Benzol versetzt (I).
Nach einer Woche Stehen bei RT hatten sich große würfelartige Kristalle aus der Lösung abgeschieden (II): 0,1 g (9 %), Smp. 77°C

(I) NMR $\nu^1\text{H}$ -150(2) -10(2) +9(1) Hz
 $\sigma^{11}\text{B}$ -20,4 ppm

IR ν_{CN} 2275, 2225 cm^{-1}

(II) NMR $\nu^1\text{H}$ -110(2) Multiplett* + 13(1) (Benzol) Hz
 $\nu^1\text{H}$ -152(2) Multiplett* 0(1) (CH_2Cl_2) Hz, $\sigma^{11}\text{B}$ -9,6 ppm
*Multiplett: Signale a b c d (CH_2Cl_2)
a - 157(1) b -153,6(2) c -150,2(2) d -147,2(1) Hz
(a-b) = 3,4 Hz (b-c) = 3,4 Hz (c-d) = 3,0 Hz

$\text{C}_4\text{H}_9\text{BN}_2$ 95,93 ber. C 50,08 H 9,45 B 11,29 N 29,21 %
gef. C 46,94 H 8,69 N 34,31 %

IR ν_{CN} 2225 cm^{-1}

In CH_2Cl_2 wandelt sich das Produkt (II) um, wie NMR-spektroskopisch gefunden wurde. Nach 12 Stdn. erscheint neben dem Multiplett bei -152 Hz ein neues Signal bei -172 Hz (Singulett). Danach dominiert das Singulett bei -172 Hz. Nach drei Tagen in CH_2Cl_2 wird gefunden: $\nu^1\text{H}$ -172 Hz, $\sigma^{11}\text{B}$ -44,0 -20,3 -9,1 +25,1 ppm
Ergebnis: Zwischen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ und BMe_3 fand in lang-samer Reaktion zu etwa 10 % ein Amid-Methyl-Austausch statt, wie aus dem BMe_3 -Verbrauch hervorgeht. Das entstandene $\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{CN}$ ($\sigma^{11}\text{B}$ -9,8 ppm) ist nach $\sigma^1\text{H}$ monomer. Das Pseudoquadruplett entsteht durch Superposition zweier intensitätsgleicher Triplets, die sich von einer N-C-H-Kopplung zweier nichtäquivalenter N-Methylgruppen herleiten. Beim Übergang von Benzol zu CH_2Cl_2 als Lösungsmittel beobachtet man zunächst eine Tieffeldverschiebung der N-Methyl-Signale von 42 Hz, wobei Intensität und Kopplung unverändert bleiben. Nach 12 Stdn. beobachtet man jedoch eine Disproportionierung des $\text{Me}(\text{NMe}_2)\text{BCN}$ zu $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ und Me_2BCN ($\sigma^{11}\text{B}$ -20,3 und +25,1 ppm) und in geringerem Umfang zu Me_2BNMe_2 und $\text{Me}_2\text{NB}(\text{CN})_2$ ($\sigma^{11}\text{B}$ -44,0 und -9,1 ppm).

Darstellungsversuch von $\text{Me}_2\text{NB}(\text{Me})\text{CN} \cdot \text{BMe}_3$ in Toluol (Vers. 12)

(Wiederholung von Vers. 11 in Toluol)

Nach 24 Stdn. Reaktionszeit wurde bei -78°C BMe_3 entfernt und nach Erwärmen auf RT eine Probe entnommen (I). Anschließend wurde bei RT alles Flüchtige abgezogen. Es wurde

dabei ein öliger Rückstand (II) und ein Kondensat (III) erhalten.

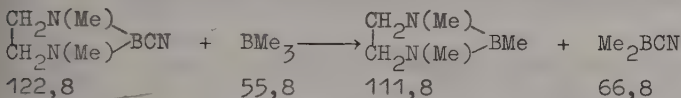
(I) $\nu^1\text{H}$ -152(2) -144(1) -14(1) Hz $\sigma^{11}\text{B}$ -45,0 -20,4 +7,1

(II) $\nu^1\text{H}$ -162 Hz ^{11}B -20,4 ppm $\sigma^{11}\text{B}$ -45,0 -20,4 ppm

(III) $\nu^1\text{H}$ -144 -152 Hz -14 Hz $\sigma^{11}\text{B}$ -45,0 -20,4 ppm

Ergebnis: Es fand ebenfalls Me-NMe_2 -Austausch statt. Es entstand Me_2BNMe_2 ($\nu^1\text{H}$ -144(1) -14(1) Hz, ^{11}B -45,0 ppm. Da kein $\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{BCN}$ gefunden wurde, muß angenommen werden, daß es zu $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ und Me_2BCN disproportioniert ist.

B-Cyano-Dimethyldiazaborolidin und BMe_3 (1:3) (Vers.13)



Ansatz: 1,25 g (1,02 mMol) 2-Cyano-1,3-dimethyl-1,3-diazaborolidin, 3,25 mMol BMe_3

Zum Diazaborolidincyanid wurde im HV bei -110°C mehrmals BMe_3 kondensiert. Die Absorption erfolgte bei RT innerhalb von 10 Stdn. Es wurden 3,25 mMol BMe_3 aufgenommen. Bei RT wurden alle flüchtigen Teile aus dem Reaktionsgemisch abkondensiert. Dabei wurden 2,1 mMol BMe_3 zurückgewonnen. Das zurückbleibende farblose Öl wurde bei 100°C thermolisiert. Dabei wurde ein farbloses Sublimat und eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Reaktionsmischung (3,25 mMol BMe_3): $\sigma^{11}\text{B}$ + 21,4 0,0 -32,5 ppm
 $\nu^1\text{H}$ -128(2,5) -112(2) -19(12) +7(6) Hz

Sublimat, Smp 87°C : $\sigma^{11}\text{B}$ +3,9 +12,7 +24,2 ppm

$\nu^1\text{H}$ -12 Hz, ν_{CN} 2275 cm^{-1}

Kondensat (farblose Flüssigkeit): $\sigma^{11}\text{B}$ -31,7 ppm

$\nu^1\text{H}$ -177(2) -151(3) -10(2) Hz

Elementaranalysen: Sublimat $\text{C}_3\text{H}_6\text{BN}$ 66,89 (Me_2BCN)

ber. C 53,86 H 9,03 B 16,16 N 20,93 %

gef. C 51,56 H 8,81 B 16,16 N 22,11 %

Kondensat $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{BN}_2$ 112,95 $(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{BMe}$

ber. C 53,52 H 11,62 N 27,90 %

gef. C 53,50 H 11,10 N 26,14 %

Ergebnis: Die BMe_3 -Aufnahme zeigt, daß drei Mol BMe_3 mit B-Cyano-Dimethyldiazaborolidin reagieren. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung bestätigt dies: gef. $\nu^1\text{H}$ -128(2,5) -112(2) -16(12) +7(6) Hz, ber. Flächenverhältnis der Signale für $(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{BCN} \cdot 3\text{BMe}_3$ ist 6 : 4 : 18 : 9. Nach der Stoffbilanz verliert das BMe_3 -Addukt zwei Mol BMe_3 . Es kann angenommen werden, daß das zurückbleibende Öl bereits das Methyl-diazaborolidin-Addukt des Cyano-dimethylborans darstellt, welches unter den Thermolysebedingungen zerfällt, wie man aus der Stabilität von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN} \cdot \text{BMe}_3$ (Vers.11) folgern kann. Es wurde leider versäumt das Addukt $(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{BCN} \cdot \text{BMe}_3$ NMR-spektroskopisch zu untersuchen.

B-Cyano-Dimethyldiazaborolidin und BMe₃ (1:1) (Vers.14)

(Reaktionsgleichung siehe Vers.13)

Zum Cyano-diazaborolidin wurde solange BMe₃ kondensiert, bis ein Äquivalent absorbiert war (10 mmol). Bei RT wurde die Apparatur BMe₃-frei gepumpt und nach Druckausgleich mit N₂ das ölige Reaktionsgemisch mit 5 ml Toluol versetzt. Da keine Kristallbildung eintrat, wurde das Toluol wieder abkondensiert (I). Der ölige Rückstand (II) wurde bei 50°C im HV eingeeengt (III). Das dabei entstandene Kondensat wurde ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht.

(I) Toluol aus der Reaktionsmischung

$\nu^1\text{H}$ (neben Toluol-Protonen) -176(2) -150(3) Hz, $\delta^{11}\text{B}$ -20,5 ppm

(II) Reaktionmischung

$\nu^1\text{H}$ 10 Signale im N-Me-Bereich, 4 Signale im B-Me-Bereich

$\delta^{11}\text{B}$ -32,3 + 7,1 +21,9 ppm

(III) Reaktionsmischung nach Einengen bei 50°C

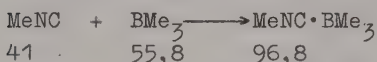
$\nu^1\text{H}$ -7,5(2) -4(3) Hz

(IV) Kondensat

$\nu^1\text{H}$ -186(4) -160(6) -14(3) Hz, $\delta^{11}\text{B}$ -32,4 ppm

Ergebnis: (I) ist nach NMR-Daten B-Cyano-Dimethyldiazaborolidin. Es lag also nach Aufnahme von einem Äquivalent BMe₃ kein 1:1 -Addukt vor. Dies zeigt auch das signalreiche ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung. Die vorsichtige Thermolyse setzt B-Methyldiazaborolidin frei (IV). Als Rückstand verbleibt vermutlich Me₂BCN·BMe₃ (III).

Darstellung des Methylisonitril-Trimethylbor-Addukts (Vers.15)



Ansatz: 0,5 g (12 mmol)

Bei -78°C wurde zu MeNC ein etwa 10-facher Überschuß an BMe₃ kondensiert. Nach kurzer Reaktionszeit bei -30°C wurde bei der gleichen Temperatur alles nichtabsorbierte BMe₃ im HV abkondensiert. Das zurückbleibende Öl wurde bei -30°C NMR-spektroskopisch vermessen. Bei RT wandelt sich das Produkt in exothermer Reaktion zu einem gelben, harzigen Stoff um.

$\nu^1\text{H}$ -86(1) -16(3) Hz (Toluol)

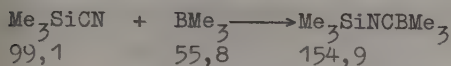
$\delta^{14}\text{N}$ +232 ppm

$\delta^{11}\text{B}$ +9,6 ppm (Dieser Wert wurde aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum

des isomerisierten Addukts entnommen. Dieses zeigt neben dem Hauptsignal bei -6,3 ppm ein Signal bei +9,6 ppm).

Ergebnis: Die große Hochfeldverschiebung der Methylprotonen von -161 Hz in MeNC zu -86 Hz in MeNC·BMe₃ zeigt, daß die Addukt-Bildung am C-Atom des Methylisonitrils stattfindet. Da Acetonitril-BMe₃-Addukte nichtstabil sind, können die Daten MeNCBMe₃ zugeordnet werden.

Darstellung des Cyano-Trimethyl-Silan-Trimethylbor-Addukts (Vers. 16)



Ansatz: 2 g (20,2 mmol) Me_3SiCN , 20 mmol BMe_3

Zu Me_3SiCN wurden ohne Lösungsmittel etwa 100 mmol BMe_3 kondensiert und bei RT/500 Torr BMe_3 gerührt. Unter Aufnahme von 20 mmol BMe_3 bildete sich nach kurzer Zeit ein festes, farbloses Produkt, das sich beim Sublimationsversuch in ein schwerflüchtiges Öl umwandelte. Bei RT ist das Festprodukt jedoch hinreichend stabil. Es wurde aus Pentan umkristallisiert. Es war trotz NMR-spektroskopischer Reinheit nicht möglich, eine sinnvolle Elementaranalyse zu erhalten*.

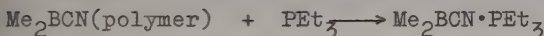
NMR ^1H -24(1) +6(1) Hz $\sigma^{11}\text{B}$ +10,7 ppm $\sigma^{14}\text{N}$ +198 ppm

IR ν_{CN} 2185 cm^{-1}

Ergebnis: Der Vergleich der ^{14}N -NMR-Werte von MeNC (+218 ppm) MeNCBMe_3 (+232 ppm) und $\text{Me}_3\text{SiCN} \cdot \text{BMe}_3$ (+198 ppm) beweist zusammen mit dem Abschirmungsgewinn von über 100 ppm gegenüber freiem Me_3SiCN die C-Koordination im Silylcyanid-Addukt; denn der Abschirmungsgewinn bei Koordination von Organylnitrilen an Metalle beträgt maximal nur 50 ppm.

*Elementaranalyse: C 10,32 % H 2,94 % B 5,2 % N 5,91 %

Darstellungsversuch von $\text{Me}_2\text{BCN} \cdot \text{PET}_3$ (Vers. 17)



Polymeres Me_2BCN (Vers. 8) wurde in 10 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit PET_3 in CH_2Cl_2 im ca 1,5-fachen Überschuß versetzt. Dabei ging das Unlösliche sofort in Lösung. Diese wurde im HV bei RT bis zur Trockene eingengt. Dabei wurde ein niedrig schmelzender, CH_2Cl_2 -löslicher farbloser Rückstand erhalten (I). Dieses Produkt wurde sublimiert (HV/100°C). Die Bildung des Sublimats war stets mit der Bildung von freiem PET_3 verbunden. Bei schneller Erhöhung der Badtemperatur konnte der Rückstand (I) in eine bei RT langsam erstarrende destillierbare Flüssigkeit umgewandelt werden (II), die sich bei nochmaliger Destillation unter PET_3 -Abgabe zu einem farblosen Sublimat zersetzte (III). Dieses war IR-spektroskopisch mit dem Sublimat aus (I) und mit dem eingesetzten Me_2BCN identisch.

(I) farbloser, öligfester Rückstand: Smp. 25-30°C

NMR ^1H Multipletts (PET) -105(2) -70(3) (BMe) -2(1) +14(1)

$\sigma^{11}\text{B}$ +23,6(1) + 25,6(1) ppm -11 +3 +7(1) Hz

IR ν_{CN} 2275(1) 2200(1) cm^{-1}

(II) farblose Flüssigkeit: Sdp. 138°C/10⁻⁴ Torr

NMR ^1H Multipletts (PET) -105(2) -71(3) (BMe) -2(3) -

$\sigma^{11}\text{B}$ +23,4 ppm -12 +3 +7(3) Hz

IR ν_{CN} 2275 cm^{-1}

(III) farbloses, kristallines Sublimat: Smp. 87°C

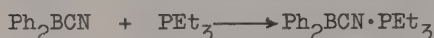
NMR ^1H Multipletts (PET) - - (BMe) -2 - Hz

IR ν_{CN} 2275 cm^{-1} (Spektrum ist identisch mit Me_2BCN)

Ergebnis: In (I) sind nach ν_{CN} zwei Produkte: eines mit der

B-CN-B-Einheit ($\nu_{\text{CN}} 2275 \text{ cm}^{-1}$), ein weiteres mit der B-CN-Gruppe ($\nu_{\text{CN}} 2200 \text{ cm}^{-1}$). Nach $\sigma^{11}\text{B}$ sind zwei vierfachkoordinierte Borverbindungen enthalten ($\sigma^{11}\text{B} +23,6 + 25,6 \text{ ppm}$). Aus den $\sigma^1\text{H}$ -Werten geht hervor, daß in allen drei Fraktionen Me_2BCN ($\nu_{\text{CN}} 2275 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma^{11}\text{B} +23,6 \text{ ppm}$, $r^1\text{H} -2 \text{ Hz}$) vorliegt. Während Fraktion (II) neben Me_2BCN nur noch eine Verbindung (ν_{CN} inaktiv, $\sigma^{11}\text{B} 23,4 \text{ ppm}$, $r^1\text{H} -12 +3 +7 \text{ Hz}$) enthält, befindet sich in Fraktion (I) eine weitere ($\nu_{\text{CN}} 2200 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma^{11}\text{B} 25,6 \text{ ppm}$, $r^1\text{H} +14 \text{ Hz}$), die bei der Sublimation verschwindet. Folgende Zuordnung wird deshalb vorgenommen;
 $\text{Me}_2\text{BCN}(\text{oligomer})$: $\nu_{\text{CN}} 2275 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma^{11}\text{B} +23,6$, $r^1\text{H} 2 \text{ Hz}$
 $\text{Me}_2\text{BCN} \cdot \text{PET}_3$: ν_{CN} inaktiv und 2275 cm^{-1} , $\sigma^{11}\text{B} +23,4 \text{ ppm}$, $r^1\text{H} -11 +3 +7 \text{ Hz}$
 $\text{Me}_2\text{BCN} \cdot \text{PET}_3$: $\nu_{\text{CN}} 2200 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma^{11}\text{B} +25,6 \text{ ppm}$, $r^1\text{H} +14 \text{ Hz}$

Darstellungsversuch von $\text{Ph}_2\text{BCN} \cdot \text{PET}_3$ (Vers. 18)



Polymeres Ph_2BCN (Vers.9) wurde mit einer Lösung von PET_3 in CH_2Cl_2 versetzt, bis eine klare Lösung vorlag. Das im zweifachen Überschuß eingesetzte PET_3 wurde zusammen mit CH_2Cl_2 bei RT im HV abkondensiert. Als Rückstand verblieb ein oranger Feststoff vom Smp. $35-40^\circ\text{C}$ (I). Dieser wurde bei $130^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr sublimiert. Es wurde ein gelbes Sublimat vom Smp. $35-40^\circ\text{C}$ erhalten (II). Die Produkte (I) und (II) wurden nur NMR-spektroskopisch untersucht.

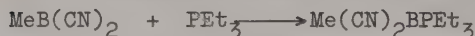
(I) $r^1\text{H} -438(2) -96 -44 \text{ Hz}$ (Multipletts), $\sigma^{11}\text{B} +16,4 \text{ ppm}$

(II) $r^1\text{H} -446(2) -108 -47 \text{ Hz}$ (Multipletts), $\sigma^{11}\text{B} +16,4 \text{ ppm}$

IR $\nu_{\text{CN}} 2290 \text{ cm}^{-1}$

Ergebnis: Polymeres Ph_2BCN läßt sich durch PET_3 unter Bildung eines Adduktes spalten. Das Addukt läßt sich unzersetzt sublimieren.

Darstellungsversuch von $\text{MeB}(\text{CN})_2 \cdot \text{PET}_3$ (Vers.19)



Polymeres $\text{MeB}(\text{CN})_2$ (Vers.7) wurde in $\text{PET}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ gelöst, überschüssiges PET_3 und Lösungsmittel wurden im HV/RT entfernt. Der braune, ölig-feste Rückstand vom Smp. 30°C (I) wurde bei $150^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert: farbloses Sublimat, Smp. 140°C , schwerlöslich in CH_2Cl_2 (II).

(I) $r^1\text{H} -107 -72(4)$ (Multipletts) $-12(0,6) - 6(0,4) \text{ Hz}$

$\sigma^{11}\text{B} +28,4(1) +31,4(2) \text{ ppm}$

(II) $r^1\text{H} -117 -78(7)$ (Multipletts) $-20(3) -6(3) \text{ Hz}$

Ergebnis: Aus dem Vergleich der Flächen der ^1H - und ^{11}B -NMR-Signale können für (I) zwei Produkte angegeben werden:

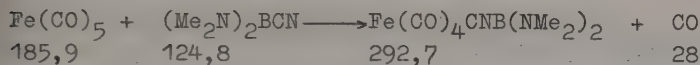
a) $r^1\text{H} -17 \text{ Hz}$, $\sigma^{11}\text{B} -31,4 \text{ ppm}$

b) $r^1\text{H} -2 \text{ Hz}$, $\sigma^{11}\text{B} -28,4 \text{ ppm}$

Die Produkte a und b stehen im ungefähren Verhältnis 2 : 1. Deshalb kann angenommen werden, daß es sich um $\text{Et}_3\text{PB}(\text{Me})(\text{CNBMe}(\text{CN})_2)_2$ handelt, einem gemischten Phosphin-Cyano-Bor-Addukt. Bei der Sublimation entsteht ein Zersetzungsprodukt ungeklärter Zusammensetzung.

2) Darstellung von Cyanobor-Metallcarbonyl-Komplexen

Eisenpentacarbonyl und Bis(dimethylamino)borcyanid in Toluol bei Lichtausschluß (Vers.20)



Ansatz: 2,0 g (10,7 mMol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 1,25 g (10 mMol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$
 Die Reaktionsmischung in 10 ml Toluol wurde vier Wochen unter Lichtausschluß aufbewahrt. Vorversuche zeigten nämlich eine geringe Reaktivität der Reaktionspartner. Nach dieser Zeit hatte sich ein gelber, toluolunlöslicher Niederschlag (I) gebildet. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. (I) wurde als gelber Feststoff isoliert, unlöslich in Toluol, CH_2Cl_2 , THF und Aceton. Beim Abkondensieren von nichtumgesetzten $\text{Fe}(\text{CO})_5$ aus dem Filtrat bildete sich erneut ein gelber Niederschlag (I). Die $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -freie Reaktionslösung (II) wurde eingeeengt (HV/RT). Dabei bildete sich erneut das gelbe Produkt (I). Ebenso beim Aufnehmen des toluolfreien Rückstands der Reaktionslösung in Pentan.

(I) gelbe amorphe, unlösliche Substanz, Smp.Zers. 310°C , 0,5g (17%)

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Fe}_2\text{N}_6\text{O}_5$ 501,68 $\text{Fe}_2(\text{CO})_5 \cdot 2(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$

ber. C 35,91 H 4,82 B 4,31 Fe 22,26 N 16,75 O 15,94 %

gef. C 36,72 H 4,75 B 5,1 Fe 22,2 N 16,80

IR $\nu_{\text{CN/CO}}$ 2110(b) 2040(s) 1930(b) cm^{-1} und 1640 cm^{-1}

(II) Reaktionslösung: $\nu^1\text{H}$ -142 Hz, $\sigma^{11}\text{B}$ -18,5 ppm (Toluol)

IR $\nu_{\text{CN/CO}}$ 2160(7) 2060(10) 1992(2) 1960(12) Schulter 1930 cm^{-1}

Ergebnis: Das gelbe, unlösliche Produkt (I) ist IR-spektroskopisch identisch mit " $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{NCB}(\text{NMe}_2)_2$ ", das Schell gefunden hat. Nach den gefundenen analytischen Werten ist es jedoch " $\text{Fe}_2(\text{CO})_5 \cdot 2(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ ". Der Vergleich des IR-Spektrums von (I) mit dem IR-Daten von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CN})$ zeigt, daß es sich bei (I) um $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ handelt. Dieses Produkt (I) entsteht aus dem toluollöslichen Derivat (II), welches nach IR-Vergleich mit $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{RNC})_2$ die analoge Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot 2(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BNC}$ ist, welche jedoch nicht isoliert werden konnte (s.Vers.21).

Eisenpentacarbonyl und Bis(dimethylamino)borcyanid in Toluol am Tageslicht (Vers. 21)

(Wiederholung Vers.20)

Die Reaktionsmischung wurde 2 Wochen im Sonnenlicht gerührt. Bei langsamer CO-Entwicklung bildete sich ein gelber Niederschlag(I). Die filtrierte Reaktionslösung wurde bei RT/HV bis zur Trockene eingeeengt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und nach Filtration bei -18°C zur Kristallisation gebracht. Farblose Kristallplättchen, Smp. 225°C , 0,4 g (14%)(II).

(I) IR $\nu_{\text{CN/CO}}$ 2100 2040 1927 cm^{-1} 1640 cm^{-1}

(II) NMR $\nu^1\text{H}$ -142 Hz $\sigma^{11}\text{B}$ -18,25

IR $\nu_{\text{CN/CO}}$ 2185 2071 1995 1960 cm^{-1}

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{FeN}_6\text{O}_3$ 389,81 $\text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot 2(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$

ber. C 40,08 H 6,16 N 21,45 %

gef. C 38,24 H 5,66 N 19,97 %

Ergebnis: Die Elementaranalyse (II) und der IR-Vergleich von (I) aus Vers.20 und (I) aus Vers.19 zeigen, daß zunächst als toluollösliches Produkt $\text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot 2(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ entsteht, daß sich jedoch zum unlöslichen $\text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot (\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ zersetzt.

Eisenpentacarbonyl und Bis(dimethylamino)borcyanid in Benzol bei UV-Bestrahlung (Vers.22)

(Wiederholung Vers.20)

Die Reaktionsmischung wurde bei RT 24 Stdn. UV-Licht ausgesetzt. Nicht umgesetztes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurde im HV abkondensiert, die Lösung eingengt und vom gelben Niederschlag (I) befreit. Die Lösung (II) wurde bei -18°C aufbewahrt. Es bildete sich jedoch nur das gelbe unlösliche Produkt (I).

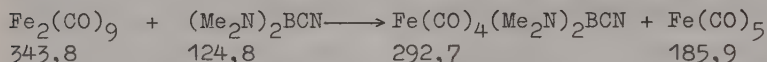
(I) $\nu_{\text{CN/CO}}$ 2110 2040 1925 cm^{-1}

(II) ν^1_{H} -149(10) -140(1) Hz (Benzol)

$\nu_{\text{CN/CO}}$ 2160 2060 1990 1960 1930 (Schulter) cm^{-1}

Ergebnis: Die Reaktion konnte durch UV-Bestrahlung nicht beschleunigt werden, nur etwa 10 % des eingesetzten Bis(dimethylamino)borcyanids traten in Reaktion. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ entstand nicht.

Di-Eisen-ene-Carbonyl und Bis(dimethylamino)borcyanid (Vers.23)



Ansatz: 3,4 g (10 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, 1,25 g (10 mmol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$

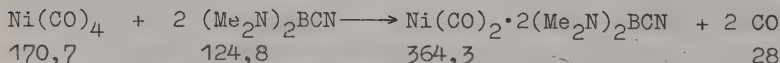
Zu $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 25 ml Benzol wurde Bis(dimethylamino)borcyanid gegeben. Sofort entstand bei RT ein schwarzes Produkt, unlöslich in Benzol, CH_2Cl_2 und Aceton. Dieses wurde abgetrennt, mit Benzol gewaschen und im HV/RT getrocknet.

Ausb.: 3,1 g (106%), Smp $310-315^\circ\text{C}$

IR $\nu_{\text{CN/CO}}$ 2125 2040 1925 cm^{-1}

Ergebnis: Neben Tetra-Eisen-dodeca-Carbonyl (schwarzes Produkt) ist nach IR-Vergleich mit dem Produkt (I) Vers.20 sofort $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ entstanden.

Darstellung von Bis(dimethylamino)borcyanid-nickel-dicarbonyl (Vers.24)



Ansatz: 4,96 g (40 mmol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$, 4,40 g (20 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$

Zu $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ in 10 ml Toluol wurde im HV $\text{Ni}(\text{CO})_4$ kondensiert. Die Umsetzung wurde im geschlossenen Gefäß, im eigenen Dampfdruck bei RT durchgeführt. Nach je 45 Minuten wurde die Reaktionsmischung eingefroren und die CO-Menge durch Töpleranalyse bestimmt. Nach 7 Stdn. Reaktionszeit näherte sich die CO-Menge bei abnehmenden Volumenzuwachs der 20 mmol-Grenze. Die Reaktionstemperatur wurde auf 50°C erhöht. Nach weiteren 7 Stdn. wurden insgesamt 40 mmol CO erhalten. Jetzt wurde das Toluol abkondensiert und der gelbe feste Rückstand aus Pentan bei -18°C mehrmals umkristallisiert.

Es wurden farblose Kristalle erhalten, Smp. 77°C, 1,8 g (50%)
(I). Beim Umkristallisieren bildete sich stets ein farbloser
amorpher Niederschlag, von dem durch Filtration die Mutter-
lauge getrennt wurde: 1,1 g (30%), Smp. 250°C (II)

(I) $C_{12}H_{24}N_6B_2NiO_2$ 364,66 $Ni(CO)_2 \cdot 2(Me_2N)_2BCN$

ber. C 39,52 H 6,63 B 5,93 N 23,05 Ni 16,01 O 8,77 %

gef. C 38,81 H 6,59 B 6,10 N 22,36 Ni 14,96 O 9,07 %

MG kryoskop. in Benzol 388

IR $\nu_{CN/CO}$ 2145(4) 2060(9) 2008(10) 1975(10) cm^{-1} (Pentan)

NMR ν^1H -142 (Benzol), -162 (CH_2Cl_2) Hz

$\sigma^{11}B$ -18,3 ppm (Benzol), -19,35 ppm (CH_2Cl_2)

$\sigma^{14}N$ +179 + 330 ppm

(II) $\nu_{CN/CO}$ 2185 2145 2000 1950 cm^{-1} 1640 cm^{-1}

Ergebnis: Bis(dimethylamino)borcyanid substituiert bei RT ein
CO in $Ni(CO)_4$, bei 50°C jedoch zwei CO. Das Bis(cyanobor)-Nickel-
dicarbonyl fällt aus Pentan als gut kristallisierende Verbindung
an. Ein unlösliches Produkt entsteht aus dieser Verbindung in
Pentanlösung.

Bis(2-Cyano-1,3-dimethyl-1.3.2.-diazaborolidin)Nickeldicarbonyl

(Vers. 25)

$Ni(CO)_4 + 2 \begin{matrix} CH_2N(CH_3) \\ | \\ CH_2N(CH_3) \end{matrix} BCN \rightarrow 2 \begin{matrix} CH_2N(CH_3) \\ | \\ CH_2N(CH_3) \end{matrix} BNC \cdot Ni(CO)_2 + 2CO$

170,7 122,8 36, 28

Ansatz: 6,6 g (38,8 mmol) $Ni(CO)_4$, 4,9 g (40,2 mmol) $(CH_2NMe)_2BCN$

Zum Diazaborolidincyanid wurden 10 ml Benzol und $Ni(CO)_4$
kondensiert. Die Umsetzung wurde unter Normaldruck bei 35°C
durchgeführt. In 20 Stdn. war die CO-Entwicklung beendet
(43 mmol). Benzol und $Ni(CO)_4$ -Überschuß wurden im HV bei RT ent-
fernt. Die dabei entstehende Suspension wurde durch Filtration
geklärt. Bei -18°C kristallisierte aus der Pentanlösung in
drei Tagen das Produkt aus. Dieses wurde dreimal umkristalli-
siert: hellgelbe Kristallnadeln, Smp. 83°C, Ausb.: 1,2 g (16 %).

$C_{12}H_{20}B_2N_6NiO_2$ 360,63 $Ni(CO)_2 \cdot 2(CH_2N(Me))_2BCN$

ber. C 39,86 H 5,59 B 5,99 N 23,30 Ni 16,28 %

gef. C 39,84 H 5,83 B 6,0 N 23,18 Ni 15,46 %

MG kryoskopisch in Benzol 370

IR $\nu_{CN/CO}$ 2134(3) 2066(8) 2012(9) 1982(10) Pentan cm^{-1}

$\nu_{CN/CO}$ 2136(4) 2077(8) 2009(10) 1972(10) Benzol cm^{-1}

NMR ν^1H -165(2) -141(3) in Benzol Hz

ν^1H -191(2) -157(3) in CH_2Cl_2 Hz

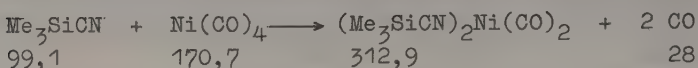
$\sigma^{11}B$ -19,6 in Benzol, -20,45 in CH_2Cl_2 ppm

$\sigma^{14}N$ +186 + 290 ppm

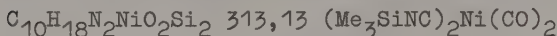
Ergebnis: In quantitativer Umsetzung entsteht durch Substitution
von zwei CO in $Ni(CO)_4$ Bis(Diazaborolidincyanid)-Nickeldicarbonyl
als gut kristallisierende Verbindung.

Das Lösungsmittel Benzol wurde durch Pentan ersetzt.

Dicarbonyl-bis(trimethylsilylcyamid)-nickel(0) (Vers. 26)



Ansatz: 6,6 g (38,8 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 7,9 g (80 mmol) Me_3SiCN
Zu Me_3SiCN in 20 ml Toluol wurde $\text{Ni}(\text{CO})_4$ kondensiert und bei RT/730 Torr gerührt. Nach zwei Tagen war die CO-Entwicklung beendet (68,5 mmol). Toluol wurde abkondensiert, der farblose Rückstand mit 20 ml Pentan aufgenommen, filtriert und bei -18°C zur Kristallisation gebracht. Nach einer Woche hatten sich Kristallnadeln gebildet, welche dreimal aus Pentan umkristallisiert wurden: Smp.Zers. $50-60^\circ\text{C}$, 4,1 g (34 %)



ber. C 38,35 H 5,79 N 8,95 Ni 18,75 %

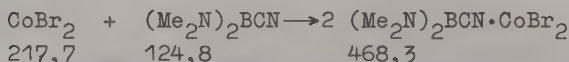
gef. C 38,01 H 6,27 N 14,07 Ni 17,75 %

IR $\nu_{\text{CN/CO}}$ 2115(1) 2050(7) 2020(10) 1980(8) 1960(1) (Nujol)

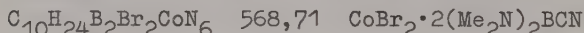
NMR ν_{H} -2,5 Hz (Benzol), $\delta^{14}\text{N}$ +175 ppm

Ergebnis: Die berechnete Elementaranalyse weist folgendes Atomverhältnis auf: Ni:N:C:H = 1:2:10:18. Gefunden wird jedoch Ni:N:C:H = 1:3:10:20. Dies läßt sich erklären durch eine langsame Umwandlung des Produktes $(\text{Me}_3\text{SiNC})_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ in ein CN-reicheres Produkt.

Darstellungsversuch von Dibromo-bis(bis(dimethylamino)borcyanid)-kobalt(II) (Vers. 27)



Ansatz: 2,0 g (9,2 mmol) CoBr_2 , 2,50 g (20 mmol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$
Die Reaktionskomponenten wurden in 10 ml Benzol eine Woche gerührt. Das entstehende blaugrüne Pulver wurde abfiltriert. Smp. über 310°C , 3,6 g (97,5 g), unlöslich in Benzol, THF, CH_2Cl_2 , CH_3CN , löslich in H_2O , Aceton, CH_3OH unter Zersetzung*.



ber. C 25,58 H 5,16 B 4,62 Br 34,08 Co 12,53 N 17,88 %

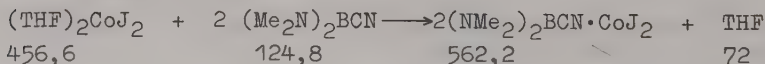
gef. C 24,42 H 4,35 B 4,7 Br 36,1 Co 13,6 N 13,33 %

IR ν_{CN} 2200 cm^{-1} (2175 cm^{-1} nach Umlösen in Aceton)

*Beim Umlösen in Aceton entsteht ein acetonunlösliches hellblaues Pulver und acetonlösliches $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Br}$ (identifiziert nach CHNBr -Analyse und IR-Spektrum).

Ergebnis: CoBr_2 reagiert in heterogener Reaktion in Benzol mit zwei Mol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$, wie aus Stoffbilanz und Elementaranalyse hervorgeht.

Darstellungsversuch von Dijodo-bis(bis(dimethylamino)borcyanid)-kobalt(II) (Vers. 28)



Ansatz: 2,5 g (20 mmol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$, 4,0 g (8,7 mmol) $(\text{THF})_2\text{CoJ}_2$

Zur grüengefärbten Lösung von $(\text{THF})_2\text{CoJ}_2$ in THF wurde Bis(dimethylamino)borcyanid gegeben. Sofort entstand eine rotviolette Lösung, aus der sich beim Einengen violette Kristalle abschieden: Smp. $180-185^\circ\text{C}$, 0,2 g (4 %)

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{BCoJ}_2\text{N}_3\text{O}$ 509,80 $\text{CoJ}_2 \cdot \text{THF} \cdot (\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$

ber. C 21,22 H 3,95 N 8,24 %

gef. C 24,24 H 4,35 N 8,18 %

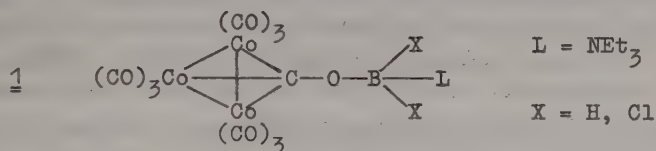
IR ν_{CN} 2185 cm^{-1}

Ergebnis: Auf Grund der Elementaranalyse kann angenommen werden, daß ein THF in $(\text{THF})_2\text{CoJ}_2$ durch $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ substituiert wurde.



II. Enneacarbonyl-trikobalt-methylidyndynyl-oxyborane

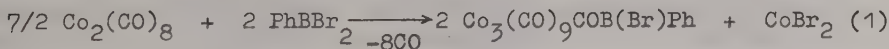
Trihalogenomethanderivate bilden mit Dikobaltoktacobonyl Trikobaltmethylidincluster-Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-R}^{(64)}$. Versuche von Guggenberger⁽⁶⁵⁾, durch eine analoge Reaktion mit H_3BNEt_3 , und von Schmid⁽⁶⁶⁾, mit Cl_3BNEt_3 zu Co_3B -Cluster-Verbindungen zu gelangen, führten jedoch zu Methylidyn-Cluster-Derivaten, in denen das Bor-Atom über ein Sauerstoff-Atom gebunden ist (1). Shriver⁽⁶⁷⁾ zeigte, daß das Sauerstoff-Atom des Brücken-Carbonyls in Übergangsmetall-Carbonylen das nukleophile Zentrum bei Adduktbildungsreaktionen mit Lewissäuren darstellt.



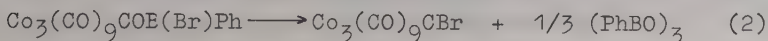
Eine erste Untersuchung der Umsetzung von BBr_3 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ließ hoffen, Bor-Metall-Cluster wie $\text{Co}_4\text{B}_2(\text{CO})_{12}$ zu erhalten (nach analytischen Daten)⁽⁶⁸⁾. Eigene Untersuchungen zeigten jedoch, daß stark lewisacides Bor stets am Carbonylsauerstoff koordiniert und bei weniger acidem Bor basische Substituenten am Bor, wie Br, CN und NMe_2 eine koordinative Bindung zum Metall bilden. Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen über die Kobalt-Bor-Bindung⁽¹⁾⁽⁶⁹⁾ versuchten wir, die Reaktionsprodukte der Umsetzung Phenyl-bromborane mit Dikobaltoktacobonyl näher zu charakterisieren.

1. Umsetzung von Dikobaltoktacobonyl mit Phenylborbromiden

Die Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Phenylbordibromid erfolgte in Benzol oder Hexan. Folgende Stöchiometrie wurde beobachtet:



Ersetzt man PhBBr_2 gegen BBr_3 oder Ph_2BBr so bleibt die Stöchiometrie unverändert, jedoch nimmt die Reaktivität in der Reihe $\text{BBr}_3 > \text{PhBBr}_2 > \text{Ph}_2\text{BBr}$ stark ab. Bei Ph_2BBr ist eine Reaktionstemperatur von 60°C erforderlich. Die Reaktionsprodukte zersetzen sich relativ leicht unter Abspaltung von Boroxolen, z.B.



Andere Zersetzungen führen zu $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. Diese Zersetzlichkeit hat unbefriedigende analytische und spektroskopische Ergebnisse für die "Primärprodukte", wie nachstehende Daten zeigen, zur Folge.

	% C(ber.)	% H	% B	% Br	% Co
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COB}(\text{Br})\text{Ph}$	30,5(30,7)	0,97(0,80)	1,71(1,73)	13,3(12,8)	27,3(28,3)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBPh}_2$	37,8(42,4)	1,59(1,60)	1,75(1,74)	0,2(0,0)	28,1(28,4)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CBr}$	22,9(22,4)		2,38(0,0)	16,2(14,9)	29,5(33,0)

Identifizierung der Reaktionsprodukte

Da die analytischen Daten nicht voll befriedigten, galt es, weitere Daten zu sammeln, um die Struktur zu untermauern. Hierzu wurden vergleichende IR-Untersuchungen vorgenommen. Nachstehend sind IR-Frequenzen einer Reihe von Co-Carbonylen aufgeführt zusammen mit den nach Reaktionsgleichung (1) dargestellten Verbindungen.

Tabelle(1): ν_{CO} von Vergleichsverbindungen und isolierter Produkte (in cm^{-1} , relative Intensität in Klammern)

$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CX}^{(70)}$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8^{(71)}$	$\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{PPh}_3$	$\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}^{(71)}$
2111-2101(1)	2075(10)	2080(5)	2077(8)	2070(9)
2066-2054(10)	2064(6)	2026(5)	2026(1)	2062(10)
2047-2038(5)	2047(10)	1996(10)	2003(10)	2045(1)
2034-2018(1)	2035(9)	1964(2)	Lit. ⁽⁷³⁾	2033(2)
	2028(10)	Lit. ⁽⁷²⁾		1869(9)
	1867(4)			
	1875(6)			
$\text{BBr}_3/\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{PhBBr}_2/\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{Ph}_2\text{BBr}/\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (in Pentan)		
2105(1)	2104(1)	2108(1)		
2062(8)	2052(9)	2059(10)		
2050(4)	2037(4)	2042(8)		
2030(1)	2030(1)	2030(1)		
	1950(0,5)	1878(0,2)	2070(sch)	
	1805(1)	1866(0,5)	1865(5)	
670(10)		1856(0,8)	1860(1)	

Aus dem Vergleich geht hervor, daß bei den Reaktionen nach (1) Tricobaltmethylidin-Cluster anfallen, die mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ verunreinigt sind. Im Detail ergibt sich:

a) daß bei der Reaktion von BBr_3 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nach IR-Vergleich und Elementaranalyse vor allem $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CBr}$ isoliert wurde. Da die Substanz zwei ^{11}B -NMR-Signale zeigt kann geschlossen werden,

daß neben $(\text{BrBO})_3$ auch das "Primärprodukt" $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBr}_2$ in geringer Konzentration vorhanden ist,

b) daß bei der Reaktion von PhBBr_2 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ auf Grund der CO-Absorption und der Elementaranalyse ein $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COB}(\text{Br})\text{Ph}$ vorliegt, d.h. ein Co_3C -Cluster, dessen C-Atom eine $\text{OB}(\text{Br})\text{Ph}$ -Gruppe trägt,

c) daß bei der Reaktion von Ph_2BBr mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ neben $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBPh}_2$ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ vorliegt, das nicht abgetrennt werden konnte.

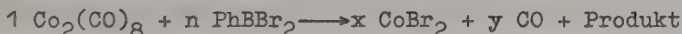
Stoffbilanz und Stöchiometrie der Reaktionen von PhBBr_2 und $\text{Ph}(\text{Br})\text{BOCH}_2\text{Br}$ mit Dikobaltoktacobonyl

Aus der Abhängigkeit der CO- und CoBr_2 -Menge vom gewählten Molverhältnis der Reaktionsteilnehmer ergab sich die Stöchiometrie. Nachstehend sind die Ergebnisse zusammengestellt:

Tabelle(2): Stöchiometrie der Reaktion $\text{PhBBr}_2/\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Versuch	mMol bezogen auf 1 mMol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ = Molverhältnis		
	PhBBr_2	CO	CoBr_2
1	0,33	1,05	0,20
2	0,50	1,90	0,31
3	0,66	2,33	0,40
4	0,66	2,35	0,35
5	1,00	2,33	0,40

Hieraus folgt für die Koeffizienten n, x und y der Reaktionsgleichung



$n = 0,58$, $x = 0,40$ und $y = 2,33$ mMol. Diese Ergebnisse sind graphisch in Abbildung (1) dargestellt.

Nach Erreichen eines bestimmten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - PhBBr_2 -Verhältnisses ($n = 0,58$) bleibt die CO- und CoBr_2 -Entwicklung konstant. Für $n = 0,57$ ergibt sich die Stöchiometrie in Form der Reaktionsgleichung (1). Die um etwa 20 % zu hoch gefundenen Mengen für CoBr_2 , lassen sich durch Folgereaktionen erklären, die bei der Abtrennung des CoBr_2 von dem sehr reaktiven Reaktionsprodukt entstanden sind.

Die analytischen Daten (vergl. S.42) entsprechen am besten einem $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COB}(\text{Br})\text{Ph}$. Das Molekulargewicht der Verbindung wurde um 28 Einheiten höher als berechnet gefunden. Die Zugabe einer äquivalenten Menge PPh_3 führt zu einem Molekulargewicht, das genau dem Phosphin-Addukt des Moleküls entspricht.

Abbildung (1): CO- und CoBr₂-Bildung der Reaktion von PhBBr₂ mit Co₂(CO)₈ in Abhängigkeit vom Molverhältnis.

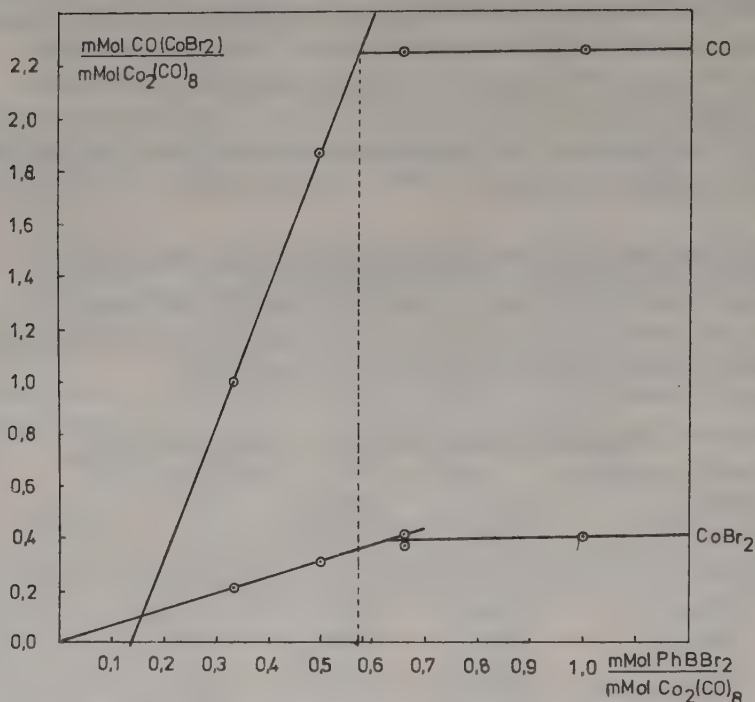
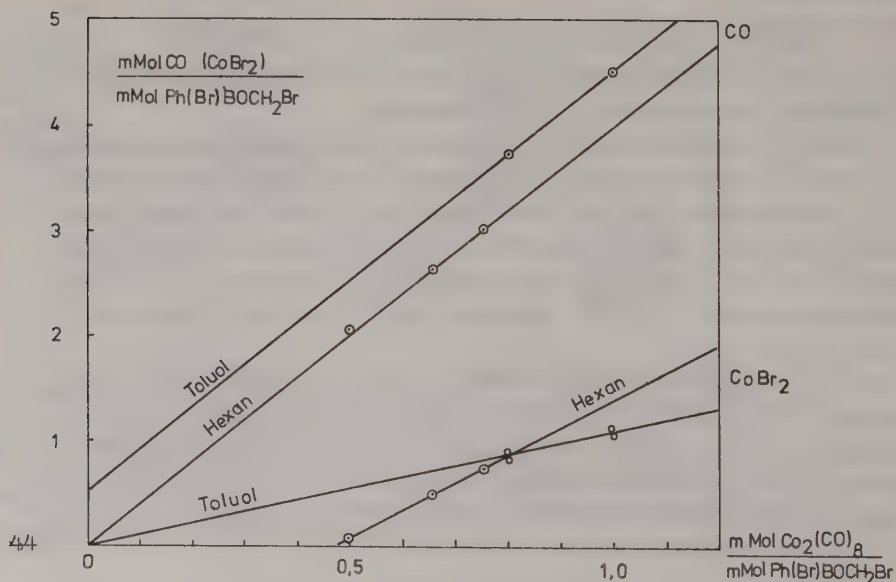


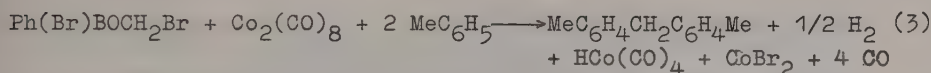
Abbildung (2): CO- und CoBr₂-Bildung der Reaktion von Ph(Br)BOCH₂Br mit Co₂(CO)₈ in Toluol und Hexan.



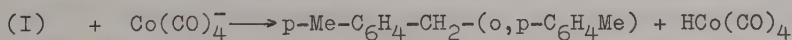
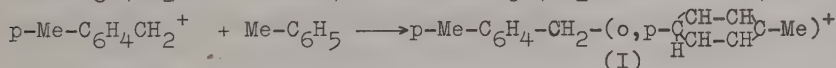
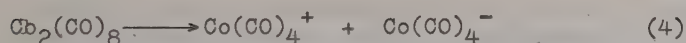
Tabelle(3): Stöchiometrie der Reaktion $\text{Ph}(\text{Br})\text{BOCH}_2\text{Br}/\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Versuch	mmol bezogen auf 1 mmol $\text{BrCH}_2\text{OB}(\text{Br})\text{Ph}$				Lösungsmittel
	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	CO	CoBr_2	(PhBO)	
1	1,00	5,00	1,10	1,10	Toluol
2	0,80	3,70	0,835	0,865	"
3	0,75	3,0	0,735		Hexan
4	0,66	2,62	0,48		"
5	0,50	2,05	0,05		"

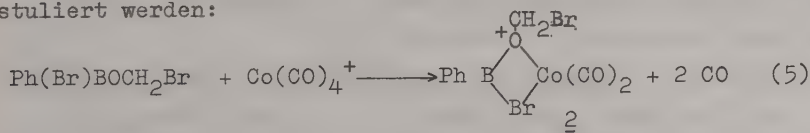
Die beobachtete CO-Entwicklungen sind in Abbildung (2) dargestellt. Es ergibt sich ein unterschiedlicher Verlauf der Reaktion in Toluol im Vergleich zu Hexan. In Toluol entsteht bei der 1:1-Umsetzung eine farblose Lösung neben CoBr_2 , $(\text{PhBO})_3$, CO Bis(tolyl)methan und vermutlich H_2 :



Die von der Gleichung geforderte intermediäre Bildung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ist experimentell (IR-spektroskopisch) nicht gesichert. Sie geht aber aus dem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Verbrauch und der gebildeten Gasmenge hervor. Die Bildung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ist vermutlich mit der Bildung von Bis(tolyl)methan gekoppelt. Letzteres kann wie folgt entstanden sein:

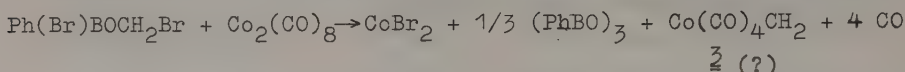


Da beim Molverhältnis 0,5 (Abbildung 2) bereits die Endmenge Wasserstoff entstanden ist, und dies mit der Bildung der halben Menge CO und CoBr_2 verbunden ist, kann als Zwischenstufe $\underline{\underline{2}}$ postuliert werden:



Der Reaktionsverlauf in Hexan zeigt, daß im Gegensatz zur Umsetzung in Toluol bis zum Molverhältnis 0,5 kein CoBr_2 entsteht, jedoch ebenfalls 2 Äquivalente CO. Es ist nach diesem

Befund wahrscheinlich, daß die Zwischenstufe 2 in Abwesenheit eines Aromaten mit $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ reagiert. Als Stöchiometrie kann vorgeschlagen werden:



Das dunkelrot gefärbte Produkt 2, das neben CoBr_2 , $(\text{PhBO})_3$ und CO entstand, konnte nicht von $(\text{PhBO})_3$ getrennt werden. Nach Sublimation des Produkt-Boroxol-Gemisches lag eine bromfreie Trikobalt-methylidin-cluster-Verbindung zusammen mit $(\text{PhBO})_3$ vor. Der Sublimationsrückstand enthielt eine Verbindung, welche CO-Absorptionen bei 2050 und 1860/cm eine breite Bande zwischen 1650 und 1600/cm aufwies. Die Ausgangsverbindung enthielt diese Bande in geringerer Intensität. Die Qualität der Spektren erlaubt keine genaueren Aussagen.

2. Spektroskopische Eigenschaften

Wie vorstehend gezeigt, entstehen bei der Umsetzung von $\text{Ph}_{3-n}\text{BBr}_n$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ Methylidyn-trikobalt-enneacarbonyl-Cluster. In diesen sollte das Bor über Sauerstoff an das C-Atom gebunden sein. Es galt diese Vorstellung zu erhärten. Hierzu dienten die ^{11}B -NMR-Spektren.

^{11}B -NMR-Daten

Die Lösungen der dunkelroten Verbindungen in Hexan zeigten nie ein einziges ^{11}B -NMR-Signal, wie es für die vorgeschlagene Struktur 1 zu erwarten wäre. Vielmehr lag neben einem ^{11}B -NMR-Signal, das eine $\text{Co}_3\text{C-O-BX}_2$ -Gruppierung anzeigte, stets ein weiteres Signal bei höherem Feld im Bereich des dreifach-koordiniertem Bors vor, das man auf Grund von Vergleichsdaten³⁹⁾ einem Boroxolderivat zuordnen darf. Die Intensität dieses Signals hing von der Aufbewahrungsdauer der Lösung und vom Lösungsmittel ab. Wie auch aus den IR-Spektren hervorgeht, ist die Stabilität von 1 in Pentan größer als in Hexan oder Benzol. Somit wird eine Zersetzung z.B. nach (2) angezeigt. Die NMR-Daten sind nachfolgend zusammengestellt.

Tabelle (4): ^{11}B -NMR-Daten der Reaktion $\text{Ph}_{3-n}\text{BBr}_n/\text{Co}_2(\text{CO})_8$

n	$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBPh}_{2-n}\text{Br}_n$	$(\text{XBO})_3$	X	$\text{BrCH}_2\text{OBPh}_{2-n}\text{Br}_n$
2	-26,2 ppm	-24,5 ppm	Br	-26,5
1	-37,3	-29,0	Ph	-40,9
0	-48,5	-29,0	Ph	-46,5

Wie der Vergleich von ^{11}B zeigt, ist die ^{11}B -Kern-Abschirmung in $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-O-BPh}_2$ -48,5 ppm geringer als in $\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ oder $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ -46,5 ppm. Vermutlich ist die $\text{BO}-\pi$ -Wechselwirkung im Clusterderivat geringer als in Tetraphenyldiboroxyd. Dies läßt sich durch eine Konkurrenz des Methylidyn-Clusters mit dem Boratom um das freie Elektronenpaar am Sauerstoff erklären. Wahrscheinlich ist der eintretende Verlust an Bindungsenergie als Grund für die relative Instabilität im Vergleich zu $\text{BrCH}_2\text{OBPh}_{2-n}\text{Br}_n$ zu sehen. Der Trikobaltmethylidyn-Cluster stellt offenbar einen π -aciden Rest dar, gemäß 4.

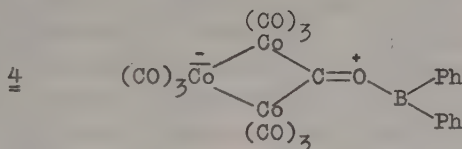
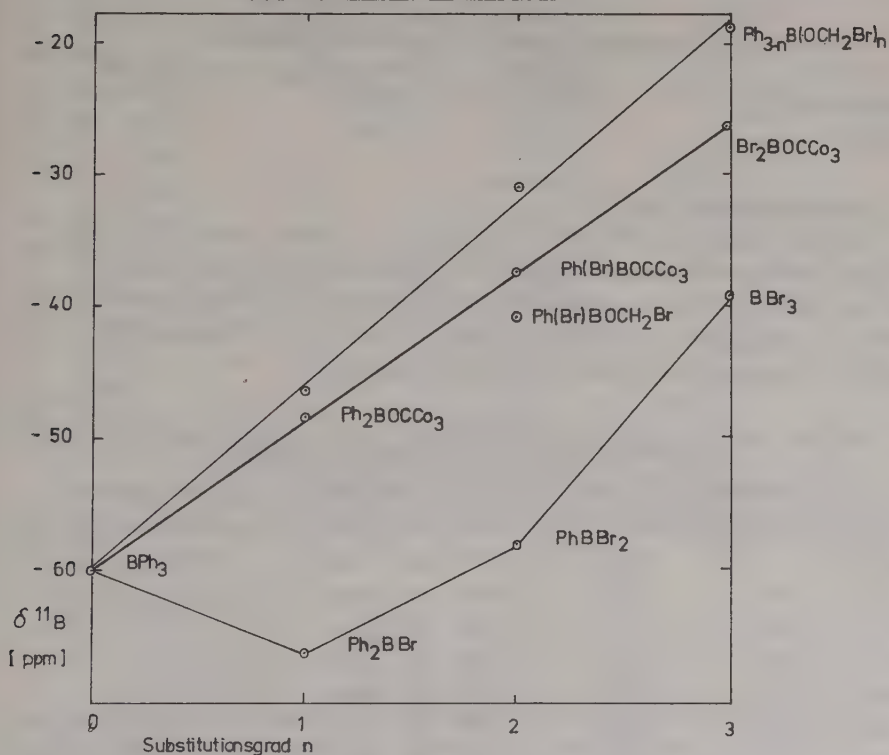


Abbildung (3): ^{11}B -NMR-Daten von $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBPh}_{2-n}\text{Br}_n$ und Vergleichsverbindungen



IR-Daten

Vergleich von νCO in der Reihe $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CX}$: Nach der Regel, daß hohe Elektronendichte am Metall νCO bathochrom verschiebt, ergibt sich folgender Substituenteneinfluß auf Grund der Daten aus Tabelle (1): νCO wird bathochrom verschoben in der Reihe $\text{X} = \text{OB}(\text{Br})\text{Ph} > \text{OBPh}_2 > \text{Br}$. Diese Reihe steht in Einklang mit der π -Azidität des Boratoms.

Vergleich von νBO der Reihe $\text{Ph}(\text{Br})\text{BOR}$: Die zu beobachtende Abnahme der BO-Valenzschwingung in den Verbindungsreihen $\text{Ph}(\text{Br})\text{BOR}$ für $\text{R} = \text{CH}_2\text{Br}$ zu $\text{X} = \text{CCo}_3(\text{CO})_9$ (vergl. Tabelle 5) stimmt mit der geringeren NMR-Abschirmung des ^{11}B -Kerns im Clusterderivat überein; sie läßt sich jedoch auch mit der größeren Masse des Cluster interpretieren. Da aber auch νCO auf den Borylrest anspricht, muß wohl eine Schwächung der BO-Bindung angenommen werden. Dies könnte im Sinne des Co_3C -Clusters als π -Akzeptor $\frac{4}{4}$ interpretiert werden.

Tabelle (5): Vergleich von νBO der Reihe $\text{Ph}(\text{Br})\text{BOR}$

	R	CH_2Br	$\text{CCo}_3(\text{CO})_9$	$\Delta \nu \text{BO}$	cm^{-1}
$\text{Ph}(\text{Br})\text{BOR}$		1350	1275	75	
Ph_2BOR		1330	1260	70	

Massenspektralanalyse

Von den Reaktionsprodukten $\text{BBr}_3/\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{PhBBr}_2/\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden Massenspektren aufgenommen. Folgende Schlüsselbruchstücke belegen weiter, daß die Umsetzungsprodukte der Reaktion nach (1) Methyldyntricobalt-Cluster sind. Diese Bruchstücke sind nachstehend tabellarisch zusammengestellt.

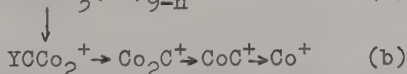
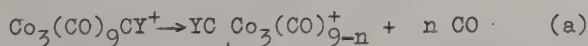
Tabelle (6): Massenspektroskopische Daten des Produktes der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit BBr_3

m/e	Ion	60 eV	relat.Intens.	m/e	Ion	relat.Intens.
520	$\text{Co}_3\text{C}(\text{CO})_9\text{Br} = \text{M}$	6,5		442	$\text{Co}_3\text{C}(\text{CO})_9\text{H} = \text{M}'$	10,0
492	$\text{M} - \text{CO}$	33,0		404	$\text{M}' - \text{CO}$	33,0
464	$\text{M} - 2\text{CO}$	27,0		386	$\text{M}' - 2\text{CO}$	10,0
436	$\text{M} - 3\text{CO}$	13,5		358	$\text{M}' - 3\text{CO}$	6,5
408	$\text{M} - 4\text{CO}$	20,0		330	$\text{M}' - 4\text{CO}$	27,0
380	$\text{M} - 5\text{CO}$	33,0		302	$\text{M}' - 5\text{CO}$	60,0
352	$\text{M} - 6\text{CO}$	80,0		274	$\text{M}' - 6\text{CO}$	33,0
324	$\text{M} - 7\text{CO}$	46,6		246	$\text{M}' - 7\text{CO}$	33,0
296	$\text{M} - 8\text{CO}$	46,5		218	$\text{M}' - 8\text{CO}$	33,0
268	$\text{M} - 9\text{CO}$	100,0		190	$\text{M}' - 9\text{CO}$	66,0

Tabelle (7): Massenspektroskopische Daten des Produktes der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit PhBBr_2

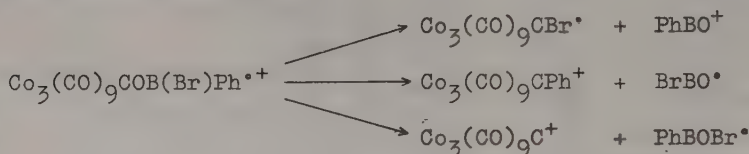
m/e	Ion 70 eV	rel.Intens.	m/e	Ion	rel. Intensität
572	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12} = \text{M}_1$	90	518	$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CPh} = \text{M}_2$	5
544	$\text{M}_1 - \text{CO}$	100	490	$\text{M}_2 - \text{CO}$	15
516	$\text{M}_1 - 2\text{CO}$	60	462	$\text{M}_2 - 2\text{CO}$	10
488	$\text{M}_1 - 3\text{CO}$	33	434	$\text{M}_2 - 3\text{CO}$	15
460	$\text{M}_1 - 4\text{CO}$	100	406	$\text{M}_2 - 4\text{CO}$	20
432	$\text{M}_1 - 5\text{CO}$	100	378	$\text{M}_2 - 5\text{CO}$	33
404	$\text{M}_1 - 6\text{CO}$	100	350	$\text{M}_2 - 6\text{CO}$	20
376	$\text{M}_1 - 7\text{CO}$	100	322	$\text{M}_2 - 7\text{CO}$	15
348	$\text{M}_1 - 8\text{CO}$	100	294	$\text{M}_2 - 8\text{CO}$	15
320	$\text{M}_1 - 9\text{CO}$	100	266	$\text{Co}_3\text{CPh} = \text{M}_2 - 9\text{CO}$	25
292	$\text{M}_1 - 10\text{CO}$	100	455	$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCH}_2 = \text{M}_3$	3
264	$\text{M}_1 - 11\text{CO}$	100	427	$\text{M}_3 - \text{CO}$	20
236	$\text{Co}_4 = \text{M}_1 - 12\text{CO}$	100	399	$\text{M}_3 - 2\text{CO}$	20
441	$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C} = \text{M}_4$	15	371	$\text{M}_3 - 3\text{CO}$	10
413	$\text{M}_4 - \text{CO}$	20	343	$\text{M}_3 - 4\text{CO}$	20
385	$\text{M}_4 - 2\text{CO}$	10	315	$\text{M}_3 - 5\text{CO}$	50
357	$\text{M}_4 - 3\text{CO}$	10	287	$\text{M}_3 - 6\text{CO}$	25
329	$\text{M}_4 - 4\text{CO}$	40	259	$\text{M}_3 - 7\text{CO}$	20
301	$\text{M}_4 - 5\text{CO}$	100	231	$\text{M}_3 - 8\text{CO}$	25
273	$\text{M}_4 - 6\text{CO}$	40	203	$\text{Co}_3\text{CCH}_2 = \text{M}_3 - 9\text{CO}$	55
245	$\text{M}_4 - 7\text{CO}$	40	312	$(\text{PhBO})_3$	100
217	$\text{M}_4 - 8\text{CO}$	40	235	PhB_3O_3	15
189	$\text{Co}_3\text{C} = \text{M}_4 - 9\text{CO}$	50	208	$\text{Ph}_2\text{B}_2\text{O}_2$	20
78	Ph-H	65	164	$\text{Ph}_2\text{B} - \text{H}$	45
77	Ph	40	131	PhB_2O_2	40
80	HBr	65	104	PhBO	60
79	Br	45	(bezogen auf ^{79}Br , ^{11}B)		

Methinyltricobalt-enneacarbonyl-Verbindungen fragmentieren bei Elektronenstoß mit Ausnahme von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{NMe}_3$ stets gemäß ⁷⁵⁾:



Der Verlust der Gruppe $\text{Y} = \text{OBH}_2\text{NMe}_3$ wurde im Gegensatz zum allgemeinen Fragmentierungsschema auch bereits im Zerfallsweg (a) beobachtet ⁷⁴⁾.

Auf Grund des allgemeinen Abbauschemas von $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CY}$ -Verbindungen belegen die Fragmentationen $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}^+$ (Tabelle 6) und $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}^+$ (Tabelle 7) das Vorliegen von $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBr}_2$ 5 bzw. $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COB}(\text{Br})\text{Ph}$ 6. Die hohe Intensität des Ions $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CBr}^+$ ist Beleg für die Abspaltung von BrBO (Esterspaltung) von 5 sowie für die Anwesenheit in der Probe von 5. Das Fehlen von $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CBr}^+$ im Massenspektrum von 6 (Tabelle 7) und das Auftreten von $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}^+$ sowie von $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{Ph}^+$ läßt auf folgendes Zerfallsschema schließen:

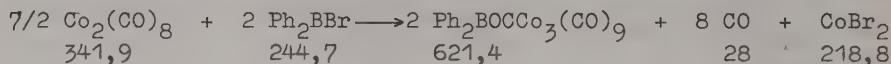


Die Bildung von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ist vermutlich auf eine thermische Zersetzung von 6 zurückzuführen.

In keinem Fall lieferte die Massenanalyse das Molekülion 5 oder 6. Der sonst unübliche Zerfall nach $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CY}^+ \rightarrow \text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}^+ + \text{Y}^+$ wird als indirekter Beleg für die Existenz des Molekülions von 5 bzw. 6 gewertet.

3. Experimenteller Teil

Umsetzung von Dikobaltoktacobonyl mit Diphenylborbromid (Vers.1)



Ansatz: 3,57 g (10,45 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 1,47 g (6 mmol) Ph_2BBr

In Pentan wurden die Reaktionskomponenten 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es entwickelten sich 20 mmol CO (Theorie 24 mmol). Die schwarzrote Reaktionslösung wurde filtriert. Der Filtrationsrückstand, ein Gemisch von CoBr_2 und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, enthielt 80 % des eingesetzten Bromids. Aus dem Filtrat kristallisierte bei -20°C eine schwarzkristalline Verbindung: Ausbeute 1 g (81%), Zers. $100-110^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{BCo}_3\text{O}_{10}$ 621,4 $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBPh}_2$

ber. C 42,42 H 1,60 B 1,74 Br 0,0 Co 28,40 %

gef. 37,80 1,59 1,75 0,2 28,4 % MG 550

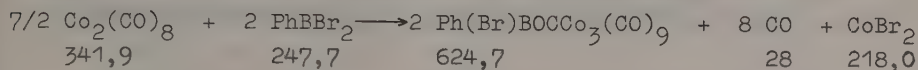
IR ν CO 2108 2059 2041 2030/cm

(kryosk. C_6H_6)

$\delta^{11}\text{B}$ -48,5 -29,0 ppm

Ergebnis: Die Umsetzung führt zu $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBPh}_2$. Die ^{11}B -Daten sind dem Reaktionsprodukt -48,5 ppm und $(\text{PhBO})_3\text{C}$ -29 ppm zuzuordnen. In Pentan löst sich das unzersetzte Produkt mit dunkelroter Farbe.

Umsetzung von Dikobaltoctacarbonyl und Phenylborodibromid (Vers.2)

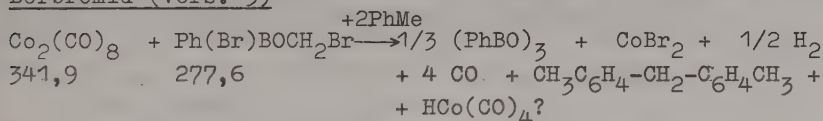


Ansatz: 8 g (24,5 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 3,31 g (13,4 mMol) PhBr_2
In Benzol wurden die Komponenten bei 30°C 3 Stunden gerührt. Dabei entstanden 55 mMol CO (98,5 %) und 7,5 mMol CoBr_2 (106 %). Nach Abtrennen von CoBr_2 wurde das Benzol durch Pentan ersetzt (HV-Technik) und die Lösung bei -20°C zur Kristallisation aufbewahrt. Nach 1 Woche hatten sich dunkelrote Kristallplättchen gebildet: Ausbeute 7 g (81 %), Zers. 100-105°C (löslich in Benzol, THF und Pentan)

$\text{C}_{16}\text{H}_5\text{BBrcO}_3\text{O}_{10}$ 624,7 $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COB}(\text{Br})\text{Ph}$ gef. MG 652
ber. C 30,71 H 0,80 B 1,73 Br 12,8 Co 28,3 %
gef. 30,50 0,97 1,71 13,3 27,3 %
IR ν_{CO} 2104(1) 2052(8) 2037(5) 2030(1) cm^{-1} (in Pentan)
 $\delta^{11}\text{B}$ -37,3 ppm (nach 2 Stunden -37,5 -29,0 ppm)
-26,6 ppm in THF, -8,9 ppm in NET_3

Ergebnis: In guter analytischer und spektroskopischer Reinheit entsteht $\text{Ph}(\text{Br})\text{BOCCo}_3(\text{CO})_9$. Die in Lösung eintretende Zersetzung verläuft in Pentan langsamer als in Benzol oder Hexan. Das Zersetzungsprodukt mit $\delta^{11}\text{B}$ -29,0 ppm ist Triphenylboroxol zuzuordnen.

Umsetzung von Dikobaltoctacarbonyl und Brommethoxy-phenylborbromid (Vers. 3)



Ansatz: 5,2 g (15,2 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 4,2 g (15,1 mMol) $\text{Ph}(\text{Br})\text{B-OCH}_2\text{Br}$

Zur Lösung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 50 ml Toluol wurde das Borhalogenid zugefügt und die Mischung 30 Min. bei RT gerührt. Nach beendeter Zugabe hatten sich 6,85 mMol Gas entwickelt. Es lag eine farblose Lösung vor mit grünem, suspendierten CoBr_2 . Nach Filtration wurde der Rückstand in Wasser gelöst und aus dem Halogenwert die CoBr_2 -Menge ermittelt (15,8 mMol CoBr_2). Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingengt und mit Pentan eluiert. Der Rückstand (I) wurde als reines $(\text{PhBO})_3$ identifiziert (1,66 g, 16 mMol). Die Pentanlösung wurde eingengt. Das farblose, ölige Produkt wurde destilliert und anschließend säulenchromatographisch in Benzol über Silikagel von einem hellgelb gefärbten Produkt gereinigt. Das farblose Eluat wurde eingengt und destilliert. (II).

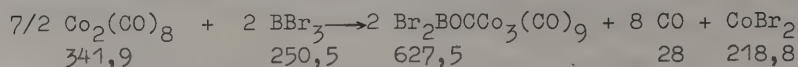
(I) $(\text{PhBO})_3$ Smp. 198 °C, identifiziert durch IR-Vergleich ⁷⁶).
(II) Ausbeute 0,8 g (87 %), Sdp. 80°C/10⁻⁴Torr, Lit. 302°C/768⁷⁷)

Bis(tolyl)methan $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-(o,p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$

^1H -419(6) -413(10) -412(2) -229(3) -226(1,5) -132(10,5) -127(3,5) Hz

Ergebnis: Aus den ^1N -NMR-Spektren des isolierten Bis(tolyl)methan folgt, daß ein o,p-Gemisch im Verhältnis 1:3 vorliegt.

Umsetzung von Dikobaltoctacarbonyl mit Bortribromid (Vers.4)



Ansatz: 2,1 g (6,16 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 0,9 g (3,58 mMol) BBr_3
In Benzol wurden bei RT das in Benzol gelöste BBr_3 zu $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Benzol getropft. Bis zu Beendigung der CO-Entwicklung wurde 3 Stunden gerührt. Danach lag eine tiefroter Lösung vor, in der CoBr_2 suspendiert war. Im HV wurde bei RT Benzol und nichtumgesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ abgetrennt, der Rückstand mit Pentan versetzt und durch Filtration von CoBr_2 befreit. Nach weitgehendem Einengen der Pentanlösung wurde nach einer Woche bei -20°C dunkelrote Kristallplättchen erhalten: Zers. 80°C . Die Ausbeuten wurden nicht bestimmt.

$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CBr}$	ber. C	22,4	B	0,0	Br	14,9	Co	33,0 %	MG	521
$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBBr}_2$	ber.	19,1		1,74		25,5		28,2 %		627,5
	gef.	22,95		2,38		16,25		29,5 %		750

IR ν_{CO} 2110(1) 2065(8) 2050(6) 2030(1) cm^{-1} (in Pentan)

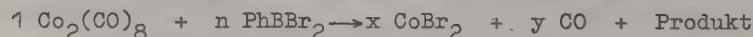
$\delta^{11}\text{B}$ -26,2 -24,5 ppm

Massenspektrum: $\text{BrCCo}_3(\text{CO})_9$

Aus der Elementaranalyse geht hervor, daß kein reines Produkt isoliert wurde. Rekristallisation ergab nach IR-Daten kein anderes Produkt. Die Thermolyse- und Solvens-Instabilität zeigte sich in CoBr_2 -Abscheidung und Farbänderung der Lösung (Bildung von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$).

Ergebnis: Aus dem Massenspektrum und dem IR-Vergleich geht hervor, daß vor allem $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CBr}$ entstanden ist, neben wenig $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBBr}_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ 26,2 ppm). Das ^{11}B -NMR-Signal bei -24,5 ppm kann vom Zersetzungsprodukt (BrBO)₃ herrühren.

Stoffbilanz der Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Phenylborbromiden

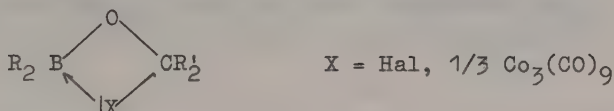


Eine eingestellte Lösung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (mMol/ml) wurde im HV-System unter Inertgas (N_2) vorgelegt, eine entsprechende Lösung von Borhalogenid bei -198°C dazugegeben. Nach Abpumpen aller Gase wurde im geschlossenen Reaktionsgefäß die Reaktion durch Erwärmen auf RT eingeleitet. Nach festgesetzten Zeiträumen wurde die Reaktion durch Abkühlen auf -198°C unterbrochen und durch Öffnen des Reaktionsgefäßes die entstandene Gasmenge in der HV durch Töpleranalyse bestimmt. Die Umsetzung wurde als beendet angesehen, als die CO-Entwicklung gegen Null ging. Bei Normaldruck wurde unter N_2 -Gas das entstandene CoBr_2 in einem Frittenrohr abgetrennt und das Bromid quantitativ bestimmt. In mehreren Messungen wurde das Molverhältnis variiert (n). Aus der Abhängigkeit der CO- und CoBr_2 -Menge vom gewählten Molverhältnis n ergab sich nach der oben angeführten Gleichung die Stöchiometrie.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen (2) und (3), sowie in den Abbildungen (1) und (2) dargestellt.

III. Darstellung und Eigenschaften von Brommethylborsäureester

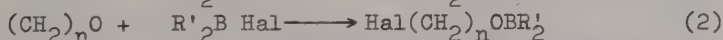
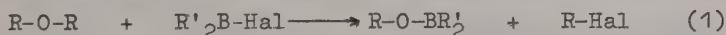
Zur Abrundung der Untersuchung über die Reaktivität von Dikobaltoctacarbonyl mit Phenylborhalogeniden wurden in einer Versuchsreihe die Spaltungsprodukte des Trioxans mit einer Reihe von Borhalogeniden isoliert und charakterisiert. Denn wie bei den Reaktionsprodukten mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bilden sich mit Trioxan Borsäureester, die sich nur durch den Dritt-Substituenten zum Bor unterscheiden. Der Einfluß des Drittsubstituenten auf die chemische Verschiebung des ^{11}B -Kerns kann zur Bestimmung der Bindungsverhältnisse in BO-Verbindungen herangezogen werden; z.B. könnte eine Schwächung der BO- π -Rückbindung durch eine innere Koordination des Halogens zum Bor eintreten:



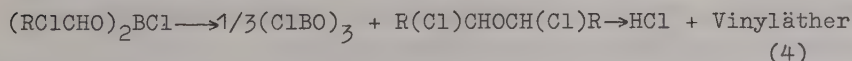
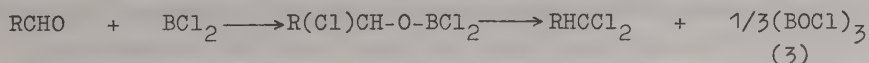
Eine solche Donor-Akzeptor-Beziehung muß auch für das Reaktionsprodukt aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{R}_2\text{BBr} \cdot \text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBR}_2$ in Betracht gezogen werden; denn wie Halogen besitzt Kobalt nichtbindende Elektronenpaare, die eine Donor-Funktion des Kobalts ermöglichen könnten.

1. Reaktivität von Borhalogeniden mit Äthern und Ketoverbindungen

Es ist bekannt⁷⁸⁾, daß Borhalogenide Äther unter Bildung von Borsäureestern und Organylhalogeniden spalten (Glg.1); cyclische



Äther geben gemäß (2) α,ω -Halogenborsäureester⁷⁸⁾. Andererseits ist bekannt, daß Aldehyde Borhalogenide addieren, die entstehenden 2-Halogenborsäureester jedoch gemäß (3) sofort Alkyldihalogenid eliminieren oder bei höherer Substitution gemäß (4)⁸⁰⁾



letztlich in Vinyläther und Halogenwasserstoff zerfallen. Stabile Tris(α -chloroalkyl)borate gaben nur Cl_3CCHO und HCl_2CCHO ⁸⁰⁾.

Es ist bemerkenswert, daß trotz oder wegen dieser Fakten nie versucht wurde, als Aldehyd Formaldehyd, oder als Äther Trioxan zu verwenden, um Tris(halogenmethyl)borsäureester als chemisch und spektroskopisch interessanten Verbindungstyp darzustellen.

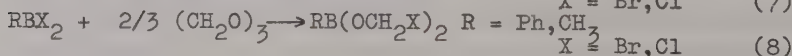
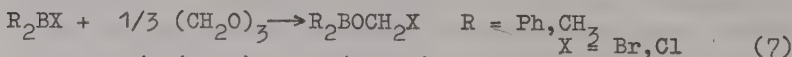
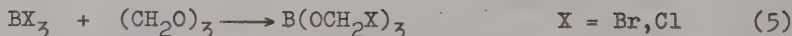
Wie die Tris(α -chloralkyl)borate ($R = CCl_3$) zeigen, steigt die Stabilität der O-C-Bindung mit zunehmender Elektronegativität des Kohlenstoffs in $R'B(X)-O-CH(X)R$. Ein Drittsubstituent zum Bor mit positivem induktiven Einfluß auf den β -Kohlenstoff kann eine Elektronenverschiebung einleiten, durch den die Nukleophilie der austretenden Gruppe X am Bor so gesteigert wird, daß durch eine innere nukleophile Substitutionsreaktion



der Halogenester zerfällt. Ein geringer Elektronegativitätsunterschied bedingt bereits eine Stabilisierung, wie die Ester $B(OCH_2X)_3$ zeigen.

2. Die Trioxanspaltung mit $R_{3-n}BHal_n$

Methyl- und Phenylborhalogenide $R_{3-n}BX_n$ ($R = Ph, Me, X = Cl, Br$) reagieren nach (5)-(8) ohne beobachtbare Adduktbildung in Toluol bei $-78^\circ C$ mit Trioxan. In einer säure-induzierten Ätherspaltung entstehen Halogenmethylborate in sehr guten bis schlechten Ausbeuten.

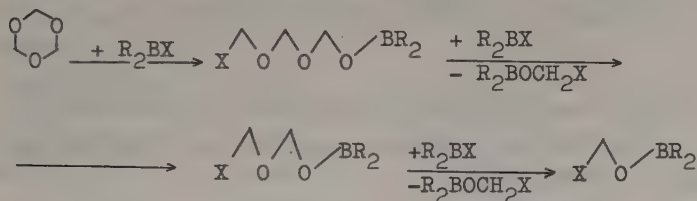


Die untersuchten Halogenmethylborate sind im Hochvakuum destillierbare Flüssigkeiten, die sich jedoch z.T. leicht zersetzen. Durch Wasser werden sie in Formaldehyd, Borsäure und Halogenwasserstoff zerlegt, wie die Analytik zeigt.

Reaktionsmechanismus

Die Ätherspaltung verläuft wie folgt: Einer rasch eintreten-

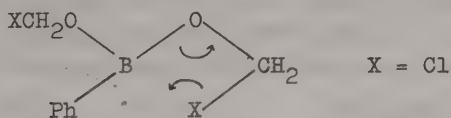
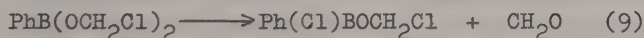
den Ringspaltung folgen zwei weitere O-C-Bindungsspaltungen durch elektrophilen Angriff des Borhalogenids an den verbleibenden Äthersauerstoffen:



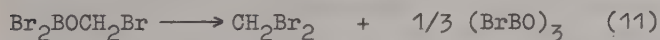
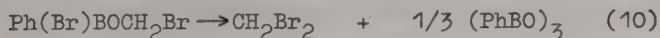
Die Bildung der Halogenmethylborate ist von Neben- oder Folgereaktionen gekennzeichnet, deren Ausmaß vom Halogen ($\text{Br} < \text{Cl}$) und dem Substitutionsgrad n ($n > 2 > 1$) abhängt. Sie belegen, daß die neue Verbindungsklasse chemisch reaktionsfreudig ist. Nachfolgend werden die beobachteten Zersetzungsreaktionen diskutiert.

Eliminierungsreaktionen

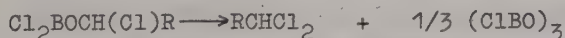
Die reversible Abspaltung von CH_2O wurde nur bei Chlor-methylborsäureestern gefunden. Dies belegt etwa $(\text{CH}_2\text{O})_n$ und $(\text{CH}_2\text{O})_3$, welche bei der Destillation von $\text{PhB}(\text{OCH}_2\text{Cl})_2$ im Kondensat gefunden wurden. Sie gibt den Anlaß zur Bildung von $\text{PhB}(\text{Cl})\text{OCH}_2\text{Cl}$ nach (9). $\text{B}(\text{OCH}_2\text{Cl})_3$ ist jedoch stabil.



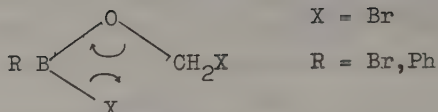
Die Eliminierung von CH_2X_2 wurde bei der Darstellung von $\text{Ph}(\text{Br})\text{BOCH}_2\text{Br}$ und $\text{Br}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ beobachtet:



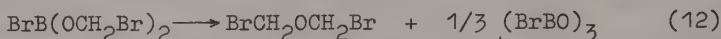
Diese Reaktion entspricht der Lit. angegebenen Zersetzung von α -Halogenalkoxyboranen⁸⁰⁾.



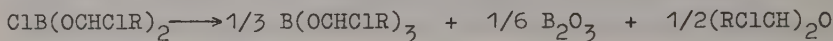
Für die CH_2Br_2 -Eliminierung wird ein intramolekularer Prozeß diskutiert.



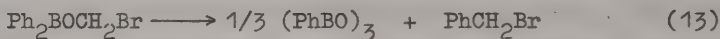
Die Eliminierung von $\text{BrCH}_2\text{OCH}_2\text{Br}$ wurde beobachtet bei der Darstellung von $\text{BrB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2$, nicht jedoch bei der Darstellung von $\text{RB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2$ ($\text{R} = \text{Ph, Me}$).



Eine ähnliche Reaktion wird von Lappert⁸⁰⁾ für $\text{R} = \text{CCl}_3$ beschrieben:

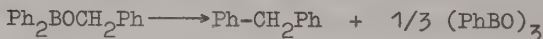


Die thermolytische Zersetzung von $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ verläuft zu 90 % unter Bildung von Benzylbromid nach (13):

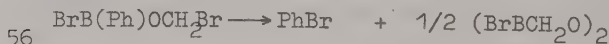


Sie wurde nur am Beispiel des Brommethoxy(diphenyl)borans beobachtet.

Die Eliminierung von PhCH_2Ph wird aus den Produkten bei der Redestillation von reinem $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ bei höherer Badtemperatur geschlossen. Die letzte Fraktion enthielt wieder $\text{Ph}(\text{Br})\text{BOCH}_2\text{Br}$ und nach $^1\text{H-NMR}$ neben PhCH_2Br noch $\text{Ph-CH}_2\text{Ph}$. Der Rückstand bestand aus $(\text{PhBO})_3$. Dieses Ergebnis läßt sich durch eine Isomersierung (14) mit anschließender Eliminierung erklären:

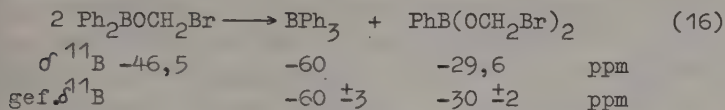


Die Eliminierung von PhBr ist am wenigsten gesichert. Sie muß angenommen werden, um die B-C-Verknüpfung zu erklären, die sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei -50 Hz ergibt. Bei der Thermolyse von $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ enthält die letzte Fraktion der Destillation neben PhCH_2Br , PhCH_2Ph noch ein Signal bei -50 Hz. Dieses Signal kann nur der Gruppierung $-\text{B-CH}_2\text{O-}$ entsprechen. Da keine weiteren, nicht zugeordneten Signale vorhanden sind, wird vermutet, daß es sich um 1,2-Dioxa-3,4-dibromo-dibora-cyclohexan handelt, welches nach (15) gebildet werden kann:

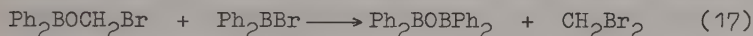


Nebenreaktionen

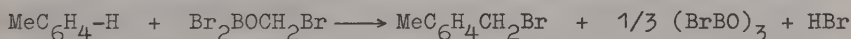
Der Ligandenaustausch von $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ zu Ph_3B und $\text{PhB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2$ stützt sich nur auf einen ^{11}B -NMR-Versuch. Möglicherweise hängt das Auftreten von $\text{Ph}(\text{Br})\text{BOCH}_2\text{Br}$ bei der Redestillation von reinem $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ ebenfalls mit der Bildung von Ph_3B zusammen.



Eine Kondensationsreaktion von $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ zu Ph_2BOPh_2 findet bei der Darstellung von $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ in Hexan bei RT statt, denn im Destillationsrückstand wurde Tetraphenyldiboroxyd gefunden. Dieses kann durch die Reaktion von bereits gebildetem $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ mit Ph_2BBr unter Abspaltung von CH_2Br_2 entstanden sein:

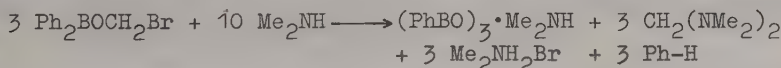


Elektrophile aromatische Substitution wurde bei der Darstellung von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{Br})_3$ zu etwa 2 % gefunden. Auch die HBr-Entwicklung (20 % des eingesetzten Broms) bei dem Darstellungsversuch von $\text{Br}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ in Toluol weist auf diese Reaktion hin.

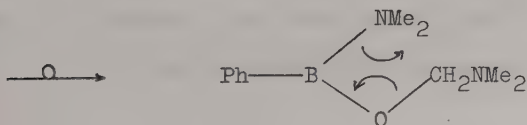
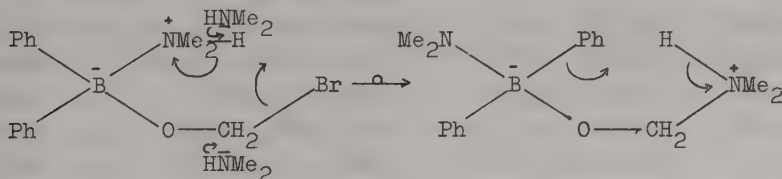


Aminolyse von $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$

Die Dimethylaminolyse mit Aminüberschuß von $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ verläuft schnell und vollständig bei -78°C . Die Stoffbilanz ergibt die folgende Stöchiometrie:



Die rasche Reaktion ist mit einer Basenkatalyse erklärbar:



3. Spektroskopische Untersuchungen

Abschätzung des Einflusses von Zweitsubstituenten auf $\delta^{11}\text{B}$
 Vahrenkamp³⁰⁾ hat vor einigen Jahren eine detaillierte Analyse von Erst- und Zweitsubstituenteneffekten an Boran-Derivaten durchgeführt. Er interpretierte den Gang von $\delta^{11}\text{B}$ in Abhängigkeit von der Art des Substituenten sowie von σ - und π -Bindungseffekten. Als Erstsusstituenteneffekte wurden jene Einflüsse zusammengefaßt, die von dem direkt an das Boratom gebundenen Atom ausgehen, während Zweitsubstituenteneffekte, die von geringerem Einfluß und im wesentlichen wohl induktiver Natur sind, von Substituenten oder Gruppen hervorgerufen werden, die zwei oder mehr Bindungen vom Boratom entfernt sind.

Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der Halogenmethyloxyborane können nun vom Standpunkt des Zweitsubstituenteneffekts betrachtet werden. In diesem Zusammenhang wurde, wie nachstehend ausgeführt, versucht, Ligandeninkremente und Nachbargruppeneinflüsse an Hand von Abschirmungsänderungen zu ermitteln. Dies führte von der engeren Betrachtung an den Halogenmethyloxyboranen hinaus zu weiterreichenden Zusammenhängen.

Vergleicht man die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von Methoxyboranen mit jenen der Halogenmethyloxyboranen (vgl. Tabelle 1), dann findet man

Tabelle (1): NMR-Daten der Halogenmethylborsäureester

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ ppm (Hal = H)	$\delta^1\text{H}$ ppm (Lösungsm.)	$\nu_{\text{BO/cm}}$
$\text{Ph}_2\text{ROCH}_2\text{Br}$	-46,5	-5,83(1)-7,41/-7,65(5)(a) -5,65(1)-7,27/-7,55(5)(o)	1330
$\text{PhB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2$	-31,0	-5,78(4)-7,37/-7,67(5)(a) -5,62(4)-7,30/-7,67(5)(o) -5,38(4)-7,24/-7,67(5)(b)	1340
$\text{PhB}(\text{Br})\text{OCH}_2\text{Br}$	-40,9	-5,98(2)-7,41/-7,85(5)(a) -5,72(2)-7,43/-7,73(5)(o)	1348
$\text{PhB}(\text{OCH}_2\text{Cl})_2$	-35,0	-5,45(4)-7,32/-7,72(5)(o)	1370
$\text{PhB}(\text{Cl})\text{OCH}_2\text{Cl}$	-48,0	-5,56(2)-7,32/-7,72(5)(o)	1380
$\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$	-57,6 (-53,0)	-5,72(1) -0,48(3)	(a) 1320
$\text{MeB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2$	-32,5 (-29,5)	-5,67(4) -0,48(3)	(a) 1340
$\text{B}(\text{OCH}_2\text{Br})_3$	-18,65 (-18,3)	-5,68	(o) 1377
$\text{B}(\text{OCH}_2\text{Cl})_3$	-18,05 (-18,3)	-5,57	(o) 1390
$\text{BrB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2$	-18,2 (-23,7)		
$\text{Br}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$	-25,0		

(Lösungsm.) a = CCl_4 , b = C_6D_6 , o ohne Lösungsmittel

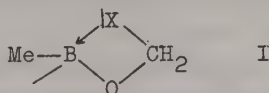
einen Abschirmungsverlust durch Einführung eines Halogen- substituents. Dies könnte man auf eine induktive Elektronen- verarmung am Boratom zurückführen. Da CNDO/2-Rechnungen aber gezeigt haben¹¹⁰⁾, daß $\sigma^{11}\text{B}$ recht gut linear mit $-q$, der π -Elektronendichte am Boratom korreliert, muß sich der in- duktive Effekt des Halogens auch auf die π -Elektronendichte am Bor auswirken. Daher wird mit Hilfe eines empirischen Modells versucht, den Einfluß des Halogens auf δ -, π - und Nachbargrup- pen-Inkrement abzuschätzen (vergl. S 64 und Tabelle 6a).

NMR-Vergleich von $\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ mit Me_2BOCH_3

Das ^{11}B -NMR-Signal von $\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ liegt im Vergleich zu Me_2BOCH_3 um 4,6 ppm bei tieferem Feld. Dieser Abschirmungsver- lust des ^{11}B -Kerns durch Substitution eines H-Atoms durch Br wird mit den Änderungen der für OCH_2Br und OCH_3 in Abschnitt 4 berechneten δ -, π - und N-Inkrementen in Beziehung gesetzt (Tab.6a).

Rein formal sollte das Br durch seinen induktiven Effekt die Elektronendichte am Boratom mindern, jedoch wird dadurch sicher nicht nur die δ -Bindung beeinflusst. Es zeigt sich, daß sich die 4.6 ppm Tieffeldverschiebung aus folgenden Anteilen zusammensetzt: 1) aus einer Tieffeldverschiebung von 5,1 ppm als Folge des induktiven Effekts im δ -Bindungsbereich (größere Polarität der B-O-Bindung in $\text{Me}_2\text{B}-\text{OCH}_2\text{Br}$ gegenüber $\text{Me}_2\text{B}-\text{OCH}_2\text{H}$), 2) aus einer Tieffeldverschiebung von 3,3 ppm durch verminderte π -Rückbindung in $\text{Me}_2\text{B}^-\text{OCH}_2\text{Br}$ gegenüber $\text{Me}_2\text{B}^+=\text{OCH}_2\text{H}$ und 3) einer Hochfeldverschiebung von 3,8 ppm durch den gänderten Nachbar- gruppeneinfluß. Insgesamt zeigt $\Delta\sigma^{11}\text{B}$ also die erwartete Elektronenverarmung an. Überraschend ist die Verminderung der π -Bindungsstärke; wie später gezeigt wird, ist dies die Folge erhöhter π -Azidität des Brommethoxy-Liganden.

Es gilt nun abzuschätzen, ob der Einfluß des Halogens auf $\sigma^{11}\text{B}$ über den "Nachbargruppeneffekt" u.U. auf eine schwache koordinative Wechselwirkung mit dem Boratom im Sinne von I



oder rein magnetischer Natur ist. Eine Betrachtung der ^{11}B -Daten

Tabelle (2): Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Drittsubstituenten zum Bor

X in	$\delta^{11}\text{B}$ ppm	$\Delta\delta^{11}\text{B}$ ppm	$\Delta\nu^1\text{H}$ Hz	$\nu^1\text{H}$ Hz	χ_X
$\text{PhB}(\text{OCH}_2\text{X})_2$					
H	-29,0	0	-210	0	2,20
Br	-31,0	-1,1	-337	-127	2,95
Cl	-35,0	-5,1	-327	-117	3,15

lehrt, daß die Tieffeldverschiebung in der Reihe $\text{H} < \text{Br} < \text{Cl}$ stark zunimmt. Während jedoch das ^1H -NMR-Signal in Abhängigkeit von der Elektronegativität des Halogens zu tieferem Feld wandert, ergibt sich für den ^{11}B -NMR-Wert eine beträchtliche Abweichung von der Linearität.

Eine Deutung der Verhältnisse besteht darin, daß die in I gezeigte Wechselwirkung dann stärker werden kann, wenn sich am Halogen erhöhte Ladungsdichte befindet. Dadurch wird die OCX-Gruppe aus der $\text{C}_n\text{B}(\text{O})_{3-n}$ -Ebene herausgedreht, was zu einer Schwächung der π -Rückbindung führt. Als Hinweis auf die damit zu erwartende Erhöhung der Elektronendichte am Bor kann eine Hochfeldverschiebung des ^1H -NMR-Signals der CH_2 -Protonen angesehen werden. Allerdings muß dieser Hinweis kritisch angesehen werden, da die Messungen nicht auf unendliche Verdünnung bezogen sind und somit Sekundär-Bindungseffekte nicht ausgeschlossen sind*.

Tabelle (3): Vergleich von $\text{B}(\text{OCH}_2\text{X})_3$

$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ <u>1</u>	$\delta^{11}\text{B}$ -18,3 ppm	$\nu^1\text{H}$ -214 Hz
$\text{B}(\text{OCH}_2\text{Br})_3$ <u>2</u>	-18,6	-341
$\text{B}(\text{OCH}_2\text{Cl})_3$ <u>3</u>	-18,0	-334

Die Verbindungen 1, 2 und 3 zeigen praktisch dasselbe $\delta^{11}\text{B}$, hingegen wird das Protonen-Signal beträchtlich zu tiefem Feld verschoben (vgl. Tabelle 3). Der Gang entspricht etwa dem, der für die Verbindungen der Tabelle 2 aufgefunden wurden. Erwartungsgemäß sind die oben diskutierten Substituenteneinflüsse analog.

*Der Einfluß von Lösungsmittel auf die Lage der ^1H -NMR-Signale ist schon lange bekannt⁸⁵⁾. Seine Kenntnis kann man etwa zum Separieren von Signalen benutzen, die ohne Lösungsmittel zufällig entartet sind. Die ^{11}B -NMR-Signale sprechen weniger auf Lösungsmittel an, es sei denn diese koordinieren mit dem dreifach koordiniertem Bor. Die ^1H -NMR-Signale der Halogenmethoxygruppen werden demnach nicht nur durch den induktiven Effekt des Halogens sondern auch durch das Lösungsmittel und Konzentration beeinflusst.

Zwischen $\sigma^{11}\text{B}$ und $\sigma^1\text{H}$ ergibt sich keine direkte Proportionalität (vergl. Tabelle 2 und 3). Ursache könnte hierfür der "Verdrillungseffekt" sein. Eine Entscheidung kann aber nur dann getroffen werden, wenn die ^1H -NMR-Daten auf unendliche Verdünnung zu beziehen sind.

BO-Valenzschwingung

Änderungen der BO-Valenzschwingung sollten die Änderungen der BO- σ - und BO- π -Bindung beim Übergang von Me_2BOCH_3 zu $\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ spiegeln.

Tabelle (4): IR-Vergleich OMe - OCH_2Br

Grundschw. (86)		BMe_3	Me_2BOMe	$\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$	MeB(OMe)_2	$\text{MeB(OCH}_2\text{Br)}_2$
ν_1		675			700	705
ν_3	νCO		1058	1078	1042/1074	1056/1100
ν_2	νBO	1145	1135	1153	1282	1260
	νBrC		1285	1320	1347	1340
				610		610
				$\text{B(OCH}_2\text{Cl)}_3$	$\text{B(OCH}_3)_3$	$\text{B(OCH}_2\text{Br)}$
					725	660
	νCO			1060	1037/1114	1055/1083
	νBO			1390	1361	1377
	νCHal			725		610

Die BO-Valenzschwingung ist in $\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ um 35/cm zu größeren Wellenzahlen im Vergleich zu Me_2BOCH_3 verschoben. Dies steht in einem scheinbaren Widerspruch zu den Ergebnissen der ^{11}B -NMR-Interpretation, wo eine Verminderung des Bindungsgrades gefunden wurde, begleitet von einer höheren Polarisierung der σ -Bindung. Dies bedeutet jedoch, daß in BO-Verbindungen die BO-Valenzschwingung durch Änderungen der π -Bindungsstärke weniger beeinflusst wird als durch Änderung der σ -Bindungsstärke. Dies steht in Einklang mit Berechnungen von Goubeau⁸⁷⁾, welche ergeben, daß in der Reihe $\text{Me}_{3-n}\text{B(OMe)}_n$ nur geringe Änderungen der Kraftkonstanten der BO-Bindung auftreten, obgleich eine beträchtliche Änderung der π -Rückbindung vorliegt. Die Erhöhung der CO-Valenzschwingung um 20/cm steht im Zusammenhang mit der stabilisierenden Wirkung des Halogens auf das σ -Bindungssystem.

Eine Erklärung für die Erhöhung der Kraftkonstanten der BO-Bindung in der Reihe der Methylsubstituenten $\text{H} < \text{Br} < \text{Cl}$ könnte der steigende induktive Einfluß auf den Sauerstoff sein: Die zunehmende Polarisierung der BO-Bindung ($\text{H} < \text{Br} < \text{Cl}$) führt zur

Steigerung der π -Azidität des Boratoms und dies ist verbunden mit einer synenergetischen Verstärkung der der Rückbindung vom Sauerstoff zum Bor. Dies trifft jedoch nach den ^{11}B -NMR-Daten nicht zu. Die Polarisierung der $\text{BO}-\delta$ -Bindung durch einen elektronegativeren Drittsubstituenten zum Bor findet statt; sie ist die Ursache für die Erhöhung der Kraftkonstanten. Ebenso vermindert sich jedoch der π -Bindungsgrad der BO -Bindung. Ursache für diese Bindungsänderungen ist vermutlich die Konkurrenz der CH_2X -Gruppe um das freie Elektronenpaar am Sauerstoff (gesteigerte π -Azidität von CH_2Hal). Eine teilweise innere Koordination des β -Halogens zum Bor kann nicht ausgeschlossen werden.

Aussagen über relative Änderungen der Bindungen in $\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ im Vergleich zu Me_2BOCH_3 lassen sich gewinnen, wenn man auf prozentuale Anteile von δ -, π -, und N-Inkrementen übergeht (vergl. Abschnitt 4). Dies zeigt Tabelle(5).

Tabelle (5): Berechnung der prozentualen Inkrement-Änderungen

X	$\Sigma \Delta_{\delta, \pi, N}$ ppm	$\Delta_{\pi} \%$	$\Delta_{\delta} \%$	$\Delta_N \%$	(vergl. Tab. 6aS69)
OCH_3	40,8	+87,5	-6,9	-2,6	
OCH_2Br	44,2	+74,9	-17,5	+6,6	
% - Differenz		-12,6	-10,5	+9,2	prozentuale Änderung
Änderung der chem.Versch.		-3,3	-5,1	+3,8	ppm Δ (vergl.Tab.6a)
$\frac{\Delta}{\% \text{-Differenz}} \cdot 100$		26,2	48,5	41,5	relative Inkrement-Änderung

Das Gewicht der prozentualen (Durchschnitt 10 %) Änderung hinsichtlich der damit verknüpften chemischen Verschiebung kann mit $\Delta_{\pi} : \Delta_{\delta} : \Delta_N$ wie $\sim 1 : 1,8 : 1,6$ angegeben werden, wenn man von OCH_3 zu OCH_2Br übergeht. Dies besagt, daß die zahlenmäßige Inkrementsänderung sehr unterschiedlichen Einfluß auf die Abschirmung des ^{11}B -Kerns besitzt. Einen großen Einfluß zeitigen Änderungen des δ - und des N-Inkrementen. Aus der prozentualen Änderung der Abschirmungs-Inkrementen kann geschlossen werden, daß sowohl die $\text{BO}-\delta$ - als auch die $\text{BO}-\pi$ -Bindung um etwa 10 % in ihrer Stärke ändern, wenn man von Me_2BOCH_3 zu $\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ übergeht. Die Abnahme der $\text{BO}-\pi$ -Bindungsstärke wird kompensiert durch eine Zunahmeder $\text{BO}-\delta$ -Bindungsstärke.

Berechnung der $\sigma^{11}\text{B}$ -Werte für $\text{BrB}(\text{OCH}_2\text{Br})$ und $\text{Br}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$

Da für beide Verbindungen ^{11}B -NMR-Daten erhalten werden konnten, obgleich sie nicht isoliert werden konnten, werden die $\sigma^{11}\text{B}$ -Werte nach der Methode der paarweisen Addition von Liganden-Inkrementen ⁸⁸⁾ berechnet und mit den gefundenen Werten verglichen.

Um $\sigma^{11}\text{B}$ für die Reihe $\text{Br}_{3-n}\text{B}(\text{OCH}_2\text{Br})_n$ berechnen zu können, benötigt man die Inkremente $\text{I}_{\text{Br},\text{Br}}$ und $\text{I}_{\text{Br},\text{OCH}_2\text{Br}}$. Diese werden erhalten aus $\sigma^{11}\text{B}$ von BBr_3 bzw.

$\sigma^{11}\text{B}$ $\text{Ph}(\text{Br})\text{BOCH}_2\text{Br}$; denn für $\sigma^{11}\text{B}$ letzter Verbindung gilt:

$$\sigma^{11}\text{B} = \text{I}_{\text{Br},\text{Br}} + \text{I}_{\text{Br},\text{OCH}_2\text{Br}} + \text{I}_{\text{Ph},\text{OCH}_2\text{Br}}$$

Zur Lösung dieser Gleichung verwendet man den $\sigma^{11}\text{B}$ -Wert für PhBBr_2 bzw. $\text{PhB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2$, denn

$$\sigma^{11}\text{B}_{\text{PhBBr}_2} = 2 \text{I}_{\text{Br},\text{Ph}} + \text{I}_{\text{Ph},\text{Ph}}$$

$$\sigma^{11}\text{B}_{\text{PhB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2} = 2 \text{I}_{\text{Ph},\text{OCH}_2\text{Br}} + \text{I}_{\text{OCH}_2\text{Br},\text{OCH}_2\text{Br}}$$

Der Wert für $\text{I}_{\text{Ph},\text{Ph}}$ ergibt sich aus $\sigma^{11}\text{B}$ von BPh_3 nach

$$\sigma^{11}\text{B}_{\text{BPh}_3} = 3 \text{I}_{\text{Ph},\text{Ph}}$$

Die Ergebnisse finden sich in nachstehender Tabelle.

Tabelle zur Berechnung paarweiser Liganden-Inkremente

Verbindung	$\sigma^{11}\text{B}$	$\sigma^{11}\text{B} + 60,03^*$	Liganden-Paar-Inkremente
BPh_3	-60,0	0,03	$\text{I}_{\text{Ph},\text{Ph}} = 0,01$
BBr_3	-39,4	20,63	$\text{I}_{\text{Br},\text{Br}} = 6,88$
$\text{B}(\text{OCH}_2\text{Br})_3$	-18,65	41,38	$\text{I}_{\text{OCH}_2\text{Br},\text{OCH}_2\text{Br}} = 13,75$
PhBBr_2	-56,8	3,23	$\text{I}_{\text{Br},\text{Ph}} = -1,83$
$\text{PhB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2$	-31,0	20,03	$\text{I}_{\text{Ph},\text{OCH}_2\text{Br}} = 7,64$
$\text{Ph}(\text{Br})\text{BOCH}_2\text{Br}$	-40,9	19,13	$\text{I}_{\text{Br},\text{OCH}_2\text{Br}} = 13,32$
$\text{BrB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2$	-19,64(ber.)	40,39(ber.)	
	-18,2(gef.)		
$\text{Br}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$	-26,51(ber.)	33,52(ber.)	
	-25,0(gef.)		

* $\sigma^{11}\text{B}$ -Werte werden auf BPh_3 bezogen

Wie das Ergebnis der Berechnung zeigt, stimmen die berechneten Werte mit den gefundenen nahezu überein.

4. Verfahren zur Abschätzung von Abschirmungsparametern der Substituenten X in Methylboranen $\text{Me}_{3-n}\text{BX}_n$

Folgende Analyse von ^{11}B -NMR-Daten soll die Frage mitentscheiden helfen, wie die beobachtete Tieffeldverschiebung in den dargestellten Brommethylborsäureestern zustande kommt.

In Anlehnung an Verfahren zur Ermittlung empirischer Abschirmungsparameter nach Good und Ritter⁸⁹⁾, Thompson und Davis⁹¹⁾, sowie Nöth und Vahrenkamp³⁰⁾ wird die chemische Verschiebung des ^{11}B -Kerns in einen elektronegativitätsabhängigen diamagnetischen Abschirmungsbeitrag und einen paramagnetischen Abschirmungsbeitrag zerlegt. Letzterer wird in einen π -Abschirmungsbeitrag und einen Nachbargruppen-Abschirmungsbeitrag aufgeteilt. Legt man ein stark vereinfachtes π -Rückbindungsmodell zu Grunde, bei dem das Maß der Rückbindung des einzelnen Liganden in $\text{Me}_{3-n}\text{BX}_n$ reziprok vom Substitutionsgrad n abhängt, so läßt sich durch eine algebraische Methode eine Ermittlung, der auf Methyl bezogenen Abschirmungsparameter für σ -, π - und Nachbargruppen-Effekte des Liganden X berechnen.

Für die chemische Verschiebung eines Kerns A, bzw. dessen Abschirmungskonstante δ_A wird folgende Beziehung angegeben⁹²⁾:

$$\delta_A = \underset{\text{I}}{\delta_{AA}^{\text{dia}}} + \underset{\text{II}}{\delta_{AA}^{\text{para}}} + \underset{\text{III}}{\sum \delta_{AB}} + \underset{\text{IV}}{\delta_A^{\text{delok.}}}$$

Summand I leitet sich von dem durch das äußere Feld induzierten diamagnetischen Stromfluß der Elektronenwolke um den Kern A her und wird im Folgenden als δ -Liganden-Inkrement bezeichnet. Dieses Inkrement hängt von der Elektronegativität des Liganden ab⁹³⁾.

Summand II stellt den Beitrag zur Abschirmung durch den induzierten paramagnetischen Stromfluß der Elektronen um den Kern A dar. Er steht im Zusammenhang mit Elektronenübergängen zwischen p- oder d-Orbitalen. Dieser Summand kann für den ^{11}B -Kern vernachlässigt werden.

Summand III ist der Abschirmungsbeitrag durch induzierte Ströme in anderen Atomen im Molekül als A. Die Größe des Einflusses hängt nur von B ab, wenn der Abstand von A größer als der Ra-

dius von B ist. Dieser Abschirmungsbeitrag wird als Nachbargruppen-Inkrement bezeichnet.

Summand IV ist der Abschirmungsbeitrag, den Elektronen in anderen Bindungen als δ -Bindungen durch induzierte Ströme bewirken. Er ist dem π -Inkrement gleichzusetzen. Dieses Inkrement wird näherungsweise als linear reziprok abhängig von n in $\text{Me}_{3-n}\text{BX}_n$ betrachtet.

Es wird angenommen, daß sich die chemische Verschiebung in $\text{Me}_{3-n}\text{BX}_n$ aus δ -, π - und N-Inkrementen zusammensetzen gemäß (1).

$$(1) \sigma^{11}\text{B} = \sigma_{\delta}^{11}\text{B} + \sigma_{\pi}^{11}\text{B} + \sigma_{\text{N}}^{11}\text{B}$$

Ferner sollen die Abschirmungsgewinne der Reihe $\text{Me}_{3-n}\text{BX}_n$ ebenfalls aus Änderungen der Liganden-Inkmente bilden lassen (2).

$$(2) \Delta\sigma_n = \Delta\delta + \Delta\pi + \Delta_{\text{N}}$$

Von jeder Reihe $\text{Me}_{3-n}\text{BX}_n$ liegen drei Meßwerte vor. Hieraus folgt

$$(3) \Delta\sigma_n = \sigma_n - \sigma_{(n-1)} \quad (n = 1, 2, 3)$$

Um die Gleichung (2) lösen zu können, wird angenommen

1) der Nachbargruppen-Einfluß Δ_{N} sei unabhängig von n , d.h.

$$\Delta_{\text{N}(X)} = \Delta_{\text{N}(1)} = \Delta_{\text{N}(2)} = \Delta_{\text{N}(3)}$$

2) der π -Bindungseffekt sei mit n proportional

$$\Delta\pi(X) = \frac{1}{n} \Delta\pi(n)$$

3) der induktive Einfluß (δ -Bindungseffekt) sei das algebraische Mittel aller Substituenten am Boratom, bezüglich ihres induktiven Einzel-Einflusses, also

$$\sigma_{\delta}^{11}\text{B} = \frac{\sigma_{\delta}(X) + \sigma_{\delta}(Y) + \sigma_{\delta}(Z)}{3}$$

Da jedoch das δ -Inkrement der Me-Gruppe wegen dem geringen Elektronegativitäts-Unterschied zum Bor vernachlässigbar klein angesehen werden kann, ergibt sich für das δ -Inkrement in

$$\begin{aligned} \sigma^{11}\text{B}(0) & \text{ mit } 0, \text{ in } \sigma^{11}\text{B}(1) \text{ mit } \frac{\sigma_{\delta}(X)}{1}, \text{ in } \sigma^{11}\text{B}(2) \\ & \text{ mit } \frac{2\sigma_{\delta}(X)}{2} \text{ und in } \sigma^{11}\text{B}(3) \text{ mit } \frac{3\sigma_{\delta}(X)}{3} \end{aligned}$$

Eine δ -Inkrement-Änderung ergibt sich also nur beim Übergang $\text{BMe}_3 \rightarrow \text{Me}_2\text{BX}$ ($n=1$), bei den übrigen Übergängen σ_n ($n=2,3$) ist sie vernachlässigbar klein. Es gilt also $\Delta_\delta(X) = \Delta_\delta(1)$ und $\Delta_\delta(2) = \Delta_\delta(3) = 0$.

Es ergeben sich somit aus Gleichung (3) drei Gleichungen, die zur Bestimmung des δ -, π - und N-Inkrementen dienen:

$$\Delta\sigma(1) = \Delta_\delta(X) + 3\Delta_\pi(X) + \Delta_N(X) \quad (a)$$

$$\Delta\sigma(2) = \quad + 2\Delta_\pi(X) + \Delta_N(X) \quad (b)$$

$$\Delta\sigma(3) = \quad + \Delta_\pi(X) + \Delta_N(X) \quad (c)$$

Die Verschiebung von BX_3 ergibt sich aus der Summe:

$$(4) \sigma^{11}\text{B}(\text{BX}_3) = \Delta\sigma(1) + \Delta\sigma(2) + \Delta\sigma(3) = \Delta_\delta(X) + 6\Delta_\pi(X) + 3\Delta_N(X)$$

Wie zu ersehen, liefert die Differenz der Gleichungen (b) und (c) das π -Inkrement $\Delta_\pi(X)$. Aus Gleichung (a) und (b) läßt sich zusammen mit $\Delta_\pi(X)$ das δ -Inkrement berechnen. Aus Gleichung (c) ergibt sich nach Subtraktion von $\Delta_\pi(X)$ das N-Inkrement $\Delta_N(X)$.

Diese Berechnungen finden sich in Tabelle (6) zusammen mit den für die Abschätzung erforderlichen Meßdaten. Abbildung (2) zeigt die graphische Darstellung der Berechnung aus den Verschiebungsdifferenzen.

Tabelle (6): Abschätzung von δ -, π - und N-Abschirmungs-Inkrementen

Spalte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
	$\sigma^{11}\text{B}$	Me_{3-n}	BX_n^*	18-1	1-2	2-3	5-6	7+5	4-8	6-7	EN(X)	**
X	n=1	n=2	n=3	$\Delta\sigma(1)$	$\Delta\sigma(2)$	$\Delta\sigma(3)$	$\Delta_\pi(X)$	$\Delta_\delta(X)$			$\Delta_N(X)$	
F	-59,0	-28,2	-11,6	27,0	30,8	16,6	14,2	45,0	-18,0	2,4	3,93	
OCH_3	-53,0	-29,5	-18,3	33,0	23,5	11,2	12,3	35,8	-2,8	-1,1	3,62	
OCH_2Br	57,6	-32,5	-18,6	18,4	25,1	13,9	11,2	36,3	-7,9	2,7	3,6	
NHMe	-45,7	-31,7	-24,6	40,3	14,0	7,1	6,9	20,9	19,4	0,2	3,1	
NEt_2	-44,9	-33,8	-28,7	41,1	11,1	5,1	6,0	17,1	24,0	-0,9	3,1	
NMe_2	-44,6	-33,5	-27,3	41,4	11,1	6,2	4,9	16,0	25,4	1,3	3,1	
SMe	-73,6	-66,3	-60,3	12,4	7,3	6,0	1,3	8,6	3,8	4,7	2,5	
CHCH_2	-74,5	-64,4	-55,2	11,5	10,1	9,2	0,3	10,4	0,9	8,9	2,70	
Cl	-77,0	-62,2	-46,5	9,0	14,8	15,7	-0,9	13,9	-4,9	16,6	3,19	
Br	-78,8	-62,5	-39,4	7,2	16,3	23,1	-6,8	9,5	-2,3	29,9	2,94	
J	-79,1	-50,5	+7,1	6,9	28,6	43,4	-14,8	13,8	-6,9	58,2	2,68	

* $\sigma^{11}\text{B}$ ppm bezogen auf $\text{BF}_3\text{OEt}_2^{39)}$, ** Elektronegativität ⁹⁴⁾

Abbildung (1): $\delta^{11}\text{B}$ von $\text{Me}_{3-n}\text{BX}_n$ in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad n (bezogen auf BF_3OEt_2)

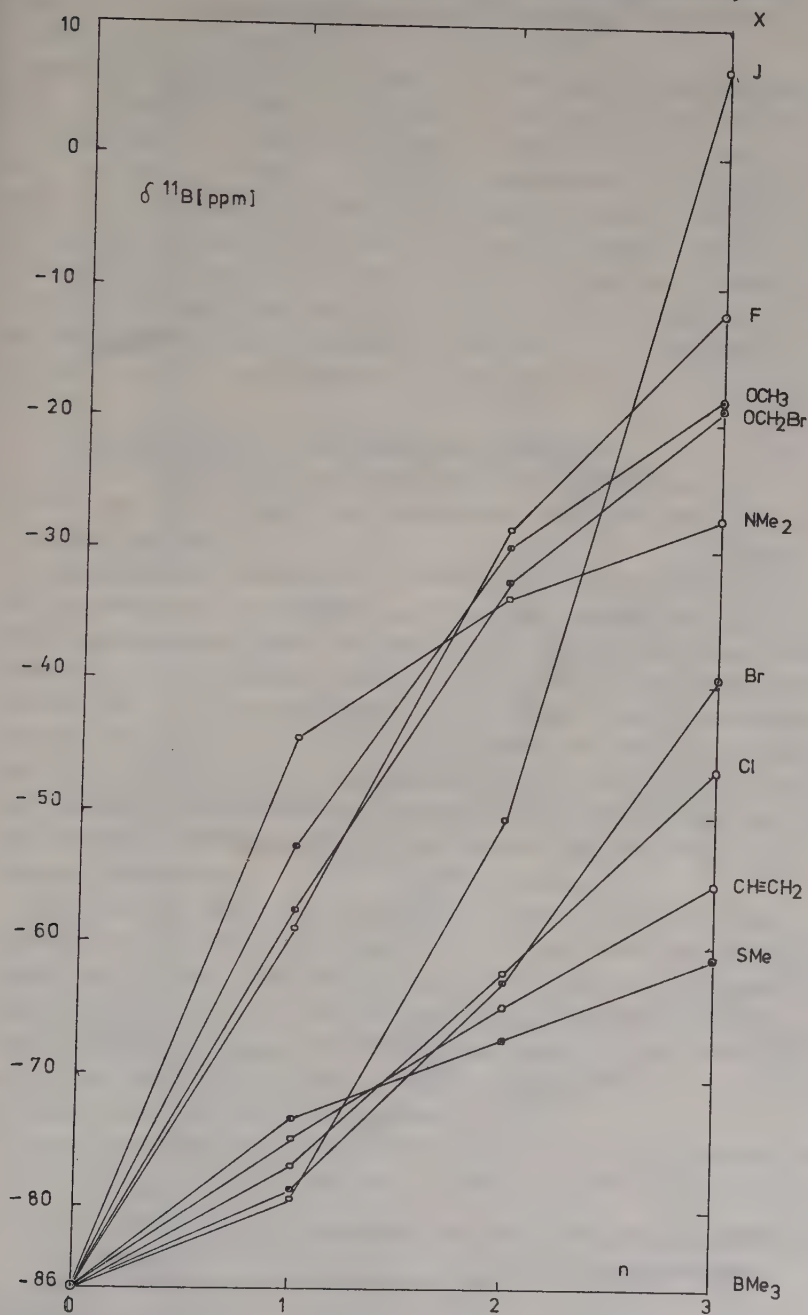
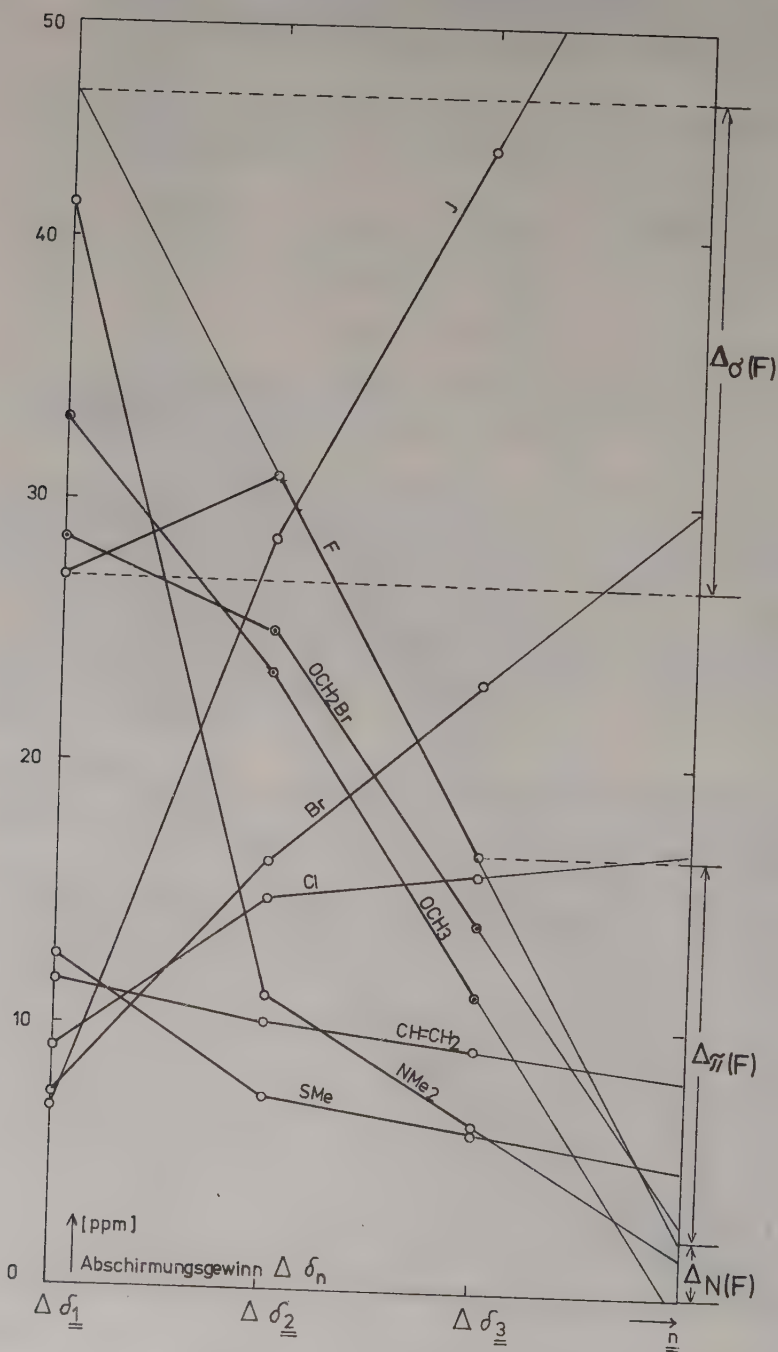


Abbildung (2): ^{11}B -NMR-Verschiebungsdifferenzen der Reihe
 $\text{Me}_3\text{-n-BX}_n$



Die Spalten 1-3 der Tabelle (6) enthalten die experimentellen $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der Reihe $\text{Me}_3\text{-nBX}_n$ ($n = 1, 2, 3$). Spalten 4-6 zeigen die Abschirmungsänderungen, die beim Übergang $n=0$ zu $n=1$, $n=1$ zu $n=2$ und $n=2$ zu $n=3$ auftreten: $\Delta\sigma^{(1)}, \Delta\sigma^{(2)}, \Delta\sigma^{(3)}$, wobei die Summe der Änderungen die chemische Verschiebung von BX_3 , bezogen auf BMe_3 als Standard, darstellt. Spalte 7 zeigt die Berechnung des π -Inkrement $\Delta\pi(\text{X})$, das nach Gleichung (a) und (b) nach $\Delta\sigma^{(2)} - \Delta\sigma^{(3)} = \Delta\pi(\text{X})$ erhalten wird. In Spalte 8 werden $\Delta\pi(\text{X})$ -Werte zu Gleichung (b) addiert, so daß sich diese von Gleichung (a) nur noch durch $\Delta\sigma(\text{X})$ unterscheidet. Dieser Unterschied $\Delta\sigma(\text{X})$ wird in Spalte 9 aufgeführt. Spalte 10 enthält das Nachbargruppen-Inkrement $\Delta_{\text{N}(\text{X})}$, das man aus Gleichung (c) durch Subtraktion von $\Delta\pi(\text{X})$ erhält. In Spalte 11 sind Elektronegativitätswerte der Substituenten X aufgeführt⁹⁴).

Interpretation der Inkrementsänderungen

Die so erhaltenen Abschirmungs-Inkremente können verglichen werden und so Aussagen über Änderungen von Bindungsbeziehungen gewonnen werden.

1) Die Reihe der Halogene F -18,0 Cl -4,9 Br -2,3 J -6,9? zeigt nach den $\Delta\sigma(\text{X})$ -Werten abnehmenden "antishielding-Effekt" durch abnehmenden negativen induktiven Einfluß auf das B-Atom. Fluorid stellt nach $\Delta\pi(\text{X})$ -Wert einen starken " π -shielding-Substituenten" mit geringer magnetischer Anisotropie. In der Reihe F +14,2 < Cl -0,9 < Br -9,5 < J -14,8 besitzen die Halogenide nach ihren $\Delta\pi(\text{X})$ -Werten zunehmenden " π -antishielding-Charakter"; sie zeigen zunehmende π -Akzeptorstärke (π -Azidität). Parallel dazu steigt die magnetische Anisotropie, wie aus den $\Delta_{\text{N}(\text{X})}$ -Werten hervorgeht.

2) NMe_2 , NET_2 , NHMe : Alle Amid-Liganden unterscheiden sich von Halogeniden und der OMe-Gruppe durch einen hohen positiven $\Delta\sigma(\text{X})$ -Wert. Sie stellen demnach starke "antishielding-Liganden" dar, wobei das σ -Donorvermögen in der Reihe NET_2 14,0 < NHMe 19,4 < NMe_2 25,4 deutlich ansteigt. Das Rückbindungsvermögen steigt etwa in umgekehrter Reihenfolge NMe_2 4,9 < NET_2 6,0 < NHMe 8,9. Hier scheinen sterische Faktoren bestimmend zu sein.

3) Vergleich CCH_3 - OCH_2Br : Tabelle (6a) zeigt die Inkrementsänderung beim Übergang von OMe zu OCH_2Br in $\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Br}$)

Tabelle (6a): Inkrementsänderung beim Übergang OCH_3 zu OCH_2Br

	exp. $\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{11}\text{B} + 86$	$= \Delta\sigma(\text{X}) + 3\Delta\pi(\text{X}) + \Delta_{\text{N}(\text{X})}$	
Me_2BOCH_3	-53,0	33,0	-2,8	36,9
$\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$	-57,6	28,4	-7,9	33,6
				+2,7

Bestimmung von Liganden-Abschirmungsparameter

Da vorstehende Analyse der $\sigma^{11}\text{B}$ -Werte der Reihe $\text{Me}_{3-n}\text{BX}_n$ δ -, π - und N-Abschirmungsinkremente liefert, die relativ zur CH_3 -Gruppe stehen, können diese Inkremente nur zur Berechnung* von Methylboranen herangezogen werden. Um allgemein vergleichbare und anwendbare Parameter zu erhalten, ist es nötig, die aus dem Me/X-Austausch erhaltenen Inkremente, zu korrigieren.

Wie Abbildung (4) zeigt, unterscheiden die erhaltenen Inkremente auf Grund der Bestimmungsmethode (Me/X-Austausch) um gegengerichtete Abschirmungsgrößen gleichen Betrages, von den δ - und π -Parametern δ_δ und δ_π nach Good und Ritter⁸⁹). Diese sich kompensierenden magnetischen Effekte werden mit Δ_d und Δ_p bezeichnet. Sie dienen zur Korrektur der methyl-bezogenen Inkremente. (*- nach Glg.4; Glg.8 gilt für methylfreie Derivate auch bei Verwendung der Inkremente aus Tabelle 6)

Abbildung (4): Vergleich der δ -, π -Abschirmungsparameter nach Good und Ritter mit den durch Me/X-Austausch berechneten Inkrementen

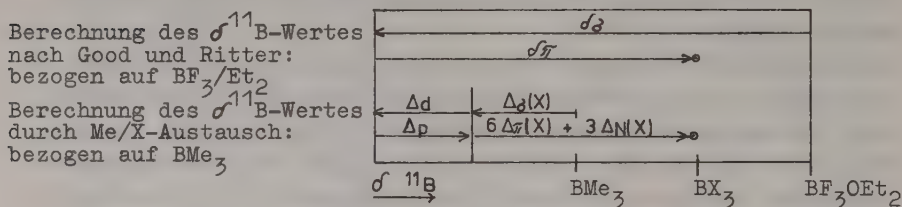


Abbildung (4) stellt die Beziehung dar zwischen den Inkrementen zur Berechnung von $\sigma^{11}\text{B}$ durch Gleichung (4) und den Parametern, wie sie von Good und Ritter durch (5) und (6) erhalten wurden.

$$(5) \sigma^{11}\text{B}(\text{BX}_3) = \delta_\delta + \delta_\pi \quad (6) \delta_\delta = 90 - 70 \cdot x(\text{X})$$

Die Berechnung des π -Abschirmungsbeitrages nach (6) gründet auf folgender Überlegung: In BMe_3 und BH_3 liegen Boranderivate vom Typ BX_3 vor, in denen keine oder eine vernachlässigbar kleine $\text{BX}-\pi$ -Bindung besteht. Die Änderung der ^{11}B -Abschirmung ist demnach ein reiner δ -Bindungseffekt, und somit nur von der Elektronegativität des Liganden X abhängig. Da $\sigma^{11}\text{B}$ von BMe_3 bekannt ist, $\sigma^{11}\text{B}$ von BH_3 indirekt bestimmt werden kann⁸⁹⁾, ergibt sich nach Good und Ritter die Beziehung (6).

Die Bestimmung allgemeiner Abschirmungsparameter $\delta_\delta(\text{X})$, $\delta_\pi(\text{X})$ und $\delta_N(\text{X})$ wird in Tabelle (7) durchgeführt. Zunächst wird

Δ_d bestimmt: $\delta_{\delta} - \Delta_{\delta}(X) = \Delta_d$. Da die Beträge von Δ_d und Δ_p gleich sind, gilt die Beziehung (7) (vergl. Abbildung 4).

$$(7) \Delta_p = \delta_{\pi} - 6\Delta_{\pi}(X) - 3\Delta_N(X)$$

(7) ermöglicht die Berechnung des N-Inkrement $\Delta_N(X)$ aus dem Good' und Richter'schen δ_{π} -Parameter. Da $\Delta_{\pi}(X)$ und $\Delta_N(X)$ und somit auch Δ_p unabhängig von der Methode und dem Modell, wie sie von Good und Ritter (vergl. Glg. 5 und 6) verwendet wurden, aus den ^{11}B -Daten der Reihe $\text{Me}_{3-n}\text{BX}_n$ erhalten wurden, kann die gefundene Übereinstimmung der Nachbargruppen-Abschirmungsbeiträge als Hinweis für die physikalische Richtigkeit beider Modelle angesehen werden. Diesen Rechengang zeigt Tabelle (7).

Die vom Me/X-Austausch unabhängigen Abschirmungsparameter lassen sich wie folgt berechnen:

$$\pi\text{-Abschirmungs-Parameter } \delta_{\pi}(X) = \frac{6\Delta_{\pi}(X) + \Delta_p}{6}$$

$$\delta\text{-Abschirmungs-Parameter } \delta_{\delta}(X) = \Delta_{\delta}(X) + \Delta_d$$

$$\text{N-Abschirmungs-Parameter } \delta_N(X) = \Delta_N(X)$$

Tabelle (7): Bestimmung von δ -, π -Abschirmungsparametern von BX_3 -Derivaten

Zeile	X	F	Cl	Br	J	OMe	NMe ₂	CHCH ₂	CH ₃
1=2-3	$\delta^{11}\text{B}$	-9,4	-45,6	-40,1	+7,1	-18,1	-27,3	-55,2	-86,0
2	δ_{δ}	-183	-131	-117	-94	-155	-124	-99	-87
3	δ_{π}	+174	+85	+77	+101	+137	+97	+44	+1
4=2+86	$\delta_{\delta}+86$	-97	-45	-31	-8	-69	-38	-13	-1
5	$\Delta_{\delta}(X)$	-18	-4,9	-2,3	-6,9	-2,8	+25,4	+0,9	0
6=4-5	Δ_d	-79	-40,1	-28,7	-1,1	-66,2	-63,4	-13,9	-1
7=+6	Δ_p	+79	+40,1	+28,7	+1,1	+66,2	+63,4	+13,9	+1
8	$6 \times \Delta_{\pi}(X)$	+85,2	-5,4	-40,8	-88,8	+73,8	+29,4	+1,8	+1
9=8+7	$6 \delta_{\pi}(X)$	+164,2	+34,7	-12,1	-87,7	+140,0	+92,8	+15,7	+2
10=9+1/6:	$\delta_{\pi}(X)$	+27,4	+5,8	-2,2	-14,6	+23,4	+15,4	+2,6	+0,3
11=3-9:	$3\Delta_N(X)$	+9,8	+50,3	+89,2	+188,7	-3,0	+3,2	+28,3	+0,7
12=11+1/3:	$\Delta_N(X)$	+3,3	+16,8	+29,7	+62,7	-1,0	+1,1	+9,4	+0,2
13	$\Delta_N(X)$	+2,4	+16,6	+29,9	+58,2	-1,1	+1,3	+8,9	-
14=4	$\delta_{\delta}(X)$	-97	-45	-31	-8	-69	-38	-13	+1
15=10	$\delta_{\pi}(X)$	+27,4	+5,8	-2,2	-14,6	+23,4	+15,4	+2,6	+0,3
16=13	$\delta_N(X)$	+2,4	+16,6	+29,9	+58,2	-1,1	+1,3	+8,9	0

Anwendung der Abschirmungsparameter

Die in Tabelle (7), Spalte 14-16 aufgeführten Abschirmungsparameter beziehen sich gemäß ihrer Ableitung auf Ligandeneigenschaften. Der δ -Parameter $\delta_{\delta}(X)$ ist als Maß für induktive Effekte, der π -Parameter beschreibt das Rückbindungsvermögen und der N-Parameter die magnetische Anisotropie des Liganden X. Sie stellen Abschirmungsbeiträge (in ppm) dar, bezogen auf den Liganden X, die zur Interpretation von Bindungsbeziehungen in Boranen verwendet werden können.

Berechnung von $\sigma^{11}\text{B}$ -Werten

Aus Gleichung (4) ergibt sich zur Berechnung von $\sigma^{11}\text{B}$ von BXYZ-Derivaten die allgemeine Form (8).

$$(8) \sigma^{11}\text{B}_{(\text{BXXX})} = 1/3 \sum \delta_{\delta}(X) + 2 \sum \delta_{\pi}(X) + \sum \delta_{\text{N}}(X)$$

X stellen beliebige Liganden gleicher oder unterschiedlicher Art dar.

Berechnungsbeispiele:

$$\sigma^{11}\text{B BF}_3 = -11,6 \text{ ppm}^{30)}$$

$$\text{gegeben: } \delta_{\delta}(\text{F}) = -97,0 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\pi}(\text{F}) = +27,4 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{N}}(\text{F}) = +2,4 \text{ ppm}$$

$$\sigma^{11}\text{B}_{(\text{BF}_3)} = 1/3(-97-97-97) + 2(27,4+27,4+27,4) + 3 \cdot 2,4 = 74,6$$

σ bezogen auf BF_3OEt_2 : $74,6 - 86,0 = -11,4 \text{ ppm}$

$$\sigma^{11}\text{B Me}_2\text{BF} = -59,0 \text{ ppm}^{30)}$$

$$\text{gegeben: } \delta_{\delta}(\text{F}) = -97,0 \text{ ppm} \quad \delta_{\delta}(\text{Me}) = -1,0 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\pi}(\text{F}) = +27,4 \text{ ppm} \quad \delta_{\pi}(\text{Me}) = +0,3 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{N}}(\text{F}) = +2,4 \text{ ppm} \quad \delta_{\text{N}}(\text{Me}) = 0 \text{ ppm}$$

$$\sigma^{11}\text{B}_{(\text{BMe}_3)} = 1/3(-97-1-1) + 2(27,4+0,3+0,3) + (2,4+0+0) = 26,7$$

$$\sigma \text{ bezogen auf } \text{BF}_3\text{OEt}_2: 26,7 - 86,0 = -59,3 \text{ ppm}$$

$$\sigma^{11}\text{B MeB}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2 = -64,6 \text{ ppm}^{39)}$$

$$\text{gegeben: } \delta_{\delta}(\text{CH}=\text{CH}_2) = -13,0 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\pi}(\text{CH}=\text{CH}_2) = +2,6 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{N}}(\text{CH}=\text{CH}_2) = +8,9 \text{ ppm}$$

$$\sigma^{11}\text{B}_{(\text{MeBvin}_2)} = 1/3(-13-13-1) + 2(2,6+2,6+0,3) + (8,9+8,9+0) = 20,1$$

$$\sigma \text{ bezogen auf } \text{BF}_3\text{OEt}_2: 20,1 - 86,0 = -65,9 \text{ ppm}$$

$$\sigma^{11}\text{B BrBCl}_2 = -45,4 \text{ ppm}^{30)}$$

$$\text{gegeben: } \sigma_{\delta}(\text{Br}) = -31,0 \text{ ppm}$$

$$\sigma_{\delta}(\text{Cl}) = -45,0 \text{ ppm}$$

$$\sigma_{\pi}(\text{Br}) = -2,2 \text{ ppm}$$

$$\sigma_{\pi}(\text{Cl}) = +5,8 \text{ ppm}$$

$$\sigma_H(\text{Br}) = +29,9 \text{ ppm}$$

$$\sigma_H(\text{Cl}) = +16,6 \text{ ppm}$$

$$\sigma^{11}\text{B}(\text{BrBCl}_2) = 1/3(-45-45-31) + 2(5,8+5,8-2,2) + (29,9+16,6+16,6)$$

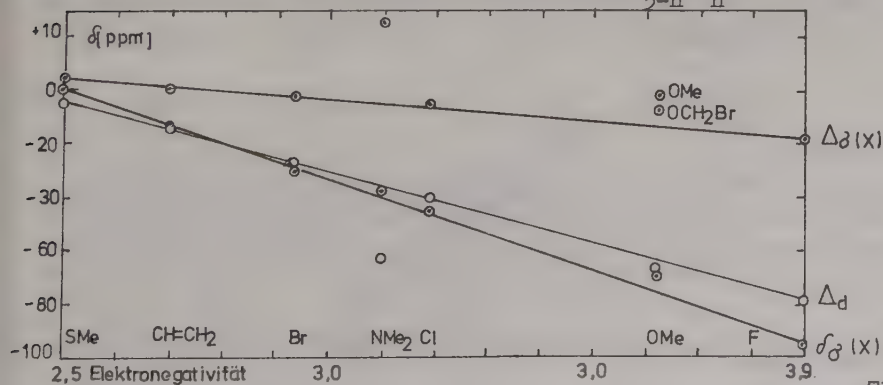
$$\sigma \text{ bezogen auf } \text{BF}_3\text{OEt}_2: 41,6 - 86 = \underline{\underline{-44,4 \text{ ppm}}}$$

Die berechneten $\sigma^{11}\text{B}$ -Werte stimmen gut mit den experimentellen Werten überein, wenn sterisch anspruchslöse Liganden vorliegen. Im Fall von OMe und NMe₂ errechnen sich Werte, die etwa zu 10% zu tieferem Feld verschoben sind. Dies bedeutet, daß zu kleine π -Parameter in Gleichung (8) eingesetzt wurden, da z.B. in B(NMe₂)₃, das der Bestimmung des π -Parameters zugrunde liegt, die π -Abschirmung des ^{11}B -Kerns nicht nur durch das Rückbindungsvermögen der NMe₂-Gruppe bestimmt wird, sondern auch durch sterische Einflüsse. Bei konsequenter Weiterentwicklung des Verfahrens ist es möglich, diesen π -Abschirmungsverlust in Form sterischer Parameter zu berücksichtigen.

Elektronegativität und σ -Parameter

Gemäß der Bestimmung ergibt $\sigma_{\sigma}(X)$ eine lineare Beziehung mit der Elektronegativität $\chi(X)$ des Liganden X. Abbildung (5) zeigt den Zusammenhang der σ -Inkremente aus der Reihe Me_{3-n}BX_n und dem σ -Parameter nach Good und Ritter, sowie der Korrekturgröße $\Delta_d \cdot \sigma_{\sigma}(X)$ entspricht somit den auf BMe₃ als Standard bezogenen σ -Werten nach Good und Ritter⁸⁹⁾.

Abbildung (5): Vergleich der σ -Abschirmungsparameter, ermittelt nach der Methode von Good und Ritter, bzw. aus $\sigma^{11}\text{B}$ der Reihe Me_{3-n}BX_n



π -Elektronegativität und π -Parameter

Daß die $\delta_{\pi}(X)$ -Werte ein Maß der π -Azidität des Liganden X darstellen, zeigt deren lineare Beziehung zu den π -Elektro-negativitätswerten, wie sie von Vaska und Peone angegeben werden⁹⁶⁾. Die Autoren berechnen diese Werte aus der Differenz der CO-Valenzschwingungen der Komplexverbindungen $M(CO)(PPh_3)_2^F$ und $M(CO)(PPh_3)_2X$ ($M = Ir, Rh, X = \text{Anion}$). Sie fanden, daß die Fluoro-Komplexe Anionen-Austausch-Reaktionen eingehen. Die so erhaltenen Derivate wurden hinsichtlich ihrer CO-Valenzschwin-gung verglichen. ν_{CO} wird mit der Gesamt-Elektronegativität des Liganden A in Beziehung gesetzt, wobei die Gesamt-Elektronega-tivität die Summe der "klassischen" Elektronegativität (σ -Elektro-negativität) χ_A und der π -Elektronegativität $\chi_{A(\pi)}$ darstellt:

$$\chi_{\text{Gesamt}} = \chi_A + \chi_{A(\pi)}$$

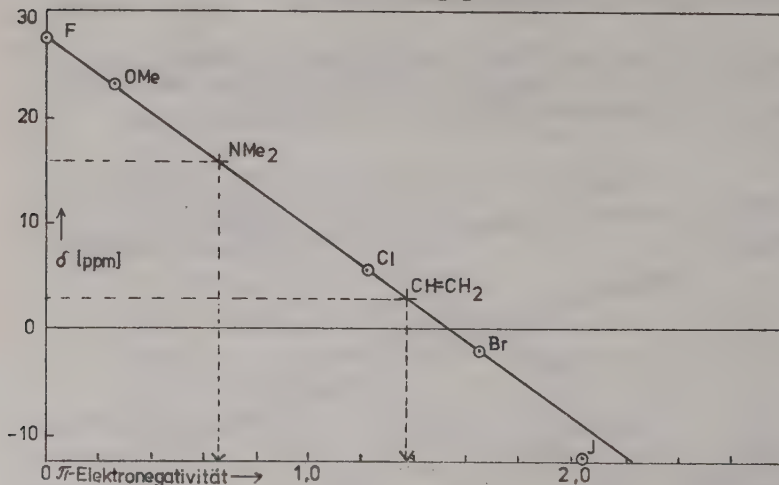
Folgende π -Elektronegativitäten $\chi_{X(\pi)}$ wurden gefunden:

F 0,00 Cl 1,22 Br 1,64 J 2,03 OPh 0,26

Wie Abbildung (6) zeigt, besteht nahezu Linearität zu den π -Abschirmungsparametern $\delta_{\pi}(X)$ aus Tabelle (7); dadurch ist eine Berechnung der π -Abschirmungsparameter aus der π -Elektro-negativität des Liganden möglich, und umgekehrt. Es gilt:

$$\delta_{\pi}(X) = 27,2 - 15,6 \cdot \chi_{X(\pi)}$$

Abbildung (6): Korrelation von π -Elektronegativität und π -Abschirmungsparameter



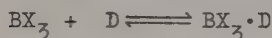
Es läßt sich somit eine π -Aziditätsreihe aufstellen, die nach π -Elektronegativitätswerten geordnet ist:

F 0,12 < OMe 0,22 < OCH₂Br 0,31 < NMe₂ 0,67 < Cl 1,22 < CH=CH₂ 1,39 < CN 1,47 < Br 1,64 < J 2,24

Aus Abbildung (6) geht hervor, daß das Boratom in BX₃-Verbindungen π -Elektronendichte nur von Liganden mit einer π -Elektronegativität kleiner als 1,53 erhält. Die π -Azidität des Boratoms entspricht demnach etwa sp²-Kohlenstoff in der CH=CH₂-Gruppe.

Addukt-Stabilität und Abschirmungsparameter

Bekanntlich liefern Borane mit Donormolekülen Addukte unterschiedlicher Stabilität, gemäß folgendem thermodynamischen Gleichgewichts:



Die Lage des Gleichgewichts hängt von drei Faktoren ab:

- 1) hohe Elektronegativität des Liganden verschiebt das Gleichgewicht nach rechts,
- 2) erhöhtes Rückbindungsvermögen des Liganden X begünstigt mehr die Dissoziation des Addukt,
- 3) sterisch bedingte Umordnungsernergie sollte ebenfalls das Gleichgewicht nach links verschieben.

Man kann annehmen, daß die Lewis-Azidität von BX₃ direkt proportional dem Zahlenwert des σ -Parameters $\sigma(X)$ und umgekehrt proportional dem Parameter $\sigma_\pi(X)$ ist. Der Quotient aus beiden Parametern kann demnach ein Maß der Addukt-Stabilität sein. Folgende Stabilitätsreihe erhält man, wenn man das Verhältnis von π -Abschirmungsanteil (Summand II in Gleichung 8) zu σ -Abschirmungsanteil (Summand I in Gleichung 8) betrachtet:

NMe₂ < OMe < F < CH=CH₂ < Me < Cl < Br < J = X in BX₃D
-2,4 -2,0 -1,7 -1,1 -1,0 -0,8 +0,4 +3,3

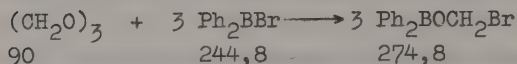
π -Ladungsdichte q_π und π -Inkrement
Kroner, Nölle und Nöth fanden durch CNDO/2-Rechnung¹¹⁰⁾ folgende Abhängigkeit von q_π und $\sigma^{11}B$: $-\Delta\sigma^{11}B = 270 \cdot \Delta q_\pi$ (9). Berechnet man aus den π -Inkrementen (Summand II, Glg. 8) die π -Ladungsdichten, so ergibt sich bei einer Gültigkeit der Beziehung (9).

	BF ₃	Me ₂ BF	BrBCl ₂	MeBVin ₂	(vergl. S. 72)
$\sigma^{11}B$	164	56	18,8	11	ppm
Δq_π	0,605	0,207	0,041	0,071	

5. Experimenteller Teil

1) Brommethoxy(diphenyl)boran

Darstellung von $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ in Hexan (Vers.1)



Ansatz: 9,0 g (100 mMol) Trioxan, 73,5 g (300 mMol) Diphenylborbromid

In 50 ml Hexan wurde Trioxan bei RT mit Diphenylborbromid versetzt. In exothermer Reaktion entstand eine klare Lösung. Nach Entfernen aller im HV bei RT flüchtigen Anteile wurde der ölige Rückstand im HV destilliert. Das flüchtige Produkt wurde nicht untersucht.

	Sdp. °C/Torr	g	(%)	$\nu^1\text{H}$ Hz (Intensität)	$\delta^{11}\text{B}$ ppm
I	124-6/10 ⁻³	23,8	(28)	358(0,3) 350(2,5) 347(0,5) 444,458(15)	-44 -33
II	126/10 ⁻³	22,0	(22)	350(2,5) 444,458(15)	-46
III	122/10 ⁻⁴	16,8	(20)	350(2,5) 444,458(20)	-48 $\pm$ 3
Rückstand Smp.	135°C	10,2 g(12)	80(1) 309(1)	435,453(20)	-45,5

Lösungsmittel: CCl_4

Fraktion II:

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BBrO}$ 274,96 ($\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$)

ber. Br 29,07 B 3,93 %

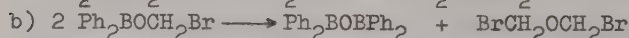
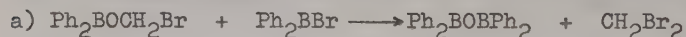
gef. Br 30,20 4,04 %

Rückstand: (aus Hexan) Smp. 135°C (Lit. 113°C¹⁶⁾)

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{O}$ 346,05 ($\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$) ber. C 83,13 H 5,83 B 6,25 %
gef. C 80,31 H 5,48 B 6,50 %

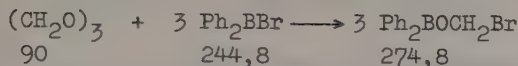
IR-Spektrum: identisch mit $\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ ⁴⁴⁾

Ergebnis: In 70 % Ausbeute entstand $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ ($\delta^{11}\text{B}$ -46 ppm) neben etwa 2% $\text{PhB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ -33 ppm) und 12 % $\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ -45,5 ppm). 14 % der eingesetzten Masse bilden ein bei RT/HV flüchtiges Produkt, welches neben der Bildung von $\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ entsteht. Für diese Nebenreaktion können zwei Reaktionen formuliert werden:



Da die Kondensate aus Reaktion und Destillation nicht untersucht wurden, wird versucht, die Nebenreaktion a) oder b) indirekt zu bestimmen: Da bei der Thermolyse von $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ (vgl. Vers.4) kein $\text{BrCH}_2\text{OCH}_2\text{Br}$ entsteht, andererseits bei der Darstellung von $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ in Toluol bei -78°C (vgl. Vers.3) kein $\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ gefunden wird, kann man folgern, daß in Hexan bei RT sofort $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ gebildet wird, welches nach Reaktion a) mit Ph_2BBr zu CH_2Br_2 reagiert.

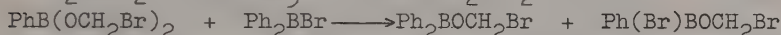
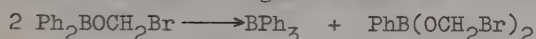
Darstellung von $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ in Benzol (Vers.2)



Ansatz: 5,35 g (59,5 mMol) Trioxan, 43,4 g (177 mMol) Ph_2BBr
 Zu einer Lösung von Trioxan in 20 ml Benzol wurde bei RT Diphenylborbromid getropft. Nach Abkondensieren des Benzols wurde destillativ aufgearbeitet. Bei $128-132^\circ\text{C}/10^{-1}\text{Torr}$ gingen 40 g Produkt über (83 %). Als fester Rückstand verblieben 2,8 g.

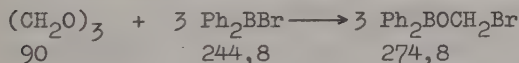
$^1\text{H-NMR}$: 354(1,5) 349(30) 343(0,5) 442,457(18) Hz (in CCl_4)

Ergebnis: In 83 % Ausbeute entstand ein Gemisch von 31 Mol% $\text{BrB(Ph)OCH}_2\text{Br}$ (354 Hz), 63 Mol% $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ (350 Hz) und 6 Mol%. Da $^{11}\text{B-NMR}$ -reines Ph_2BBr eingesetzt wurde, können die Nebenprodukte nur durch Liganden-Austauschreaktionen entstanden sein:



Einen Anhaltspunkt für diese Reaktion liefert folgender NMR-Versuch: Eine $^{11}\text{B-NMR}$ -Probe mit reinem $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ ($\delta^{11}\text{B}$ -46 ppm) in CCl_4 zeigte nach 14-tägigem Stehen bei RT zwei neue Signale: neben der Ausgangsverbindung -46 ppm eines bei -60 ppm und bei -30 ppm. Diese neuen Signale können BPh_3 (Lit.³⁰) -60 ppm) und $\text{PhB(OCH}_2\text{Br)}_2$ (gef. -35 ppm) entsprechen.

Darstellung von $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ in Toluol (Vers.3)



Ansatz: 1,8 g (20 mMol) Trioxan, 14,7 g (60 mMol) Ph_2BBr

Zu Trioxan in 15 ml Toluol wurde das Diphenylborbromid in 20 ml Toluol bei -78°C unter Rühren langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf RT kondensierte man das Lösungsmittel im HV ab.

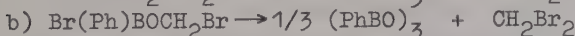
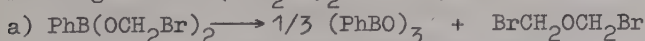
Der ölige Rückstand wurde im HV destilliert:

	Sdp. $^\circ\text{C}/\text{Torr}$	g (%)	$\nu^1\text{H}$ Hz	$\delta^{11}\text{B}$ ppm	
I	109-120/ 10^{-3}	1,8(11)	339(2,8) 333(2) 437(12) 453(7)	-37,6	
II	120/ 10^{-3}	9,2(56)	339(2,8) 333(0,5) 437(12,5) 453(8)	-46,5	Lit. ⁷⁶

Rückstand Smp. 188°C 3,1 g (19 %) IR-Spektrum identisch mit $(\text{PhBO})_3$

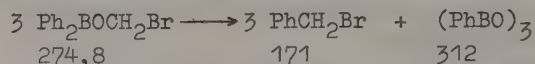
Fraktion II: $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BBRO}$ 274,96 ($\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$) ber. Br 29,07 %
 gef. Br 30,20 %

Ergebnis: Es wurde $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ ($\nu^1\text{H}$ 339 Hz), das mit 7 Mol% $\text{PhB(OCH}_2\text{Br)}_2$ ($\nu^1\text{H}$ 333 Hz) verunreinigt ist, neben Triphenylboroxol isoliert. Die Bildung von $(\text{PhBO})_3$ deutet auf die Zersetzung von $\text{PhB(OCH}_2\text{Br)}_2$ nach a) hin:



Da sich im Destillat kein $\text{Br(Ph)BOCH}_2\text{Br}$ befand, kann angenommen werden, daß Reaktion b) zur Bildung von Boroxol führte.

Thermolyse von $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ (Vers.4)



Ansatz: 20 g (73 mmol) Brommethoxy(diphenyl)boran

$\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$, welches bei einer Badtemperatur von 175°C im HV (Sdp. $120^\circ\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$) ^1H -NMR-spektroskopisch rein durch Destillation erhalten wurde, wurde bei 0,2 Torr und einer Badtemperatur von 210°C langsam über eine Drehbandkolonne destilliert. Die Destillationsdauer betrug etwa eine Stunde. Es wurden die Fraktionen I - V erhalten:

	Sdp. $^\circ\text{C}/0,2\text{Torr}$	g (%)	$\nu^1\text{H}$ Hz (ohne B-Ph-Signale)	in CCl_4
I	bis 126,8	0,8 (4)	354(1,5) 348(0,5) 344(1,5)	256(2) 430(5)
II	124,2-125	10,0 (50)	356(2) 349(0,2) 345(1,5)	259(3) 430(7)
III	124-125	1,2 (6)	352(0,5) -	343(0,5) 257(5) 430(14)
IV	125-126	2,1 (10)	- -	- 257(5) 430(15)
V	132-133	-	354(0,1) -	- 257(4) 430(11)

Zuordnung der Signale: $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ $\nu^1\text{H}$ 350 Hz
 $\text{PhB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2$ $\nu^1\text{H}$ 345 Hz
 $\text{Br}(\text{Ph})\text{BOCH}_2\text{Br}$ $\nu^1\text{H}$ 356 Hz
 PhCH_2Br $\nu^1\text{H}$ 257 430 Hz

Fraktion II wurde bei 10^{-2}Torr redestilliert:

I/1	$100/10^{-2}$	4 (40)	356(2) -	- 260(2) 432(5)
II/1	$120-124/10^{-2}$	3 (30)	356(1) 350(3) 343(2,5)	-

Fraktionen III, IV, V und I/1 wurden bei 10^{-3}Torr redestilliert:

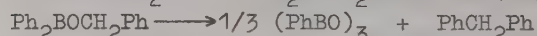
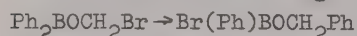
I/2	$52-55/10^{-3}$	-	- -	- 260(2) 432(5)
II/2	$105-110/10^{-3}$	-	350(3) 343(0,5)	-

Der Rückstand bestand aus 5,0 g Triphenylboroxol vom Smp. 190°C .

Die Identifikation erfolgte durch IR-Spektrenvergleich ⁷⁶⁾.

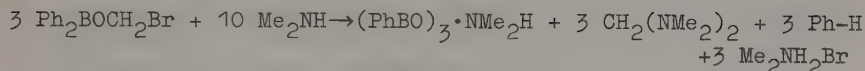
Fraktion I/2 wurde durch NMR, IR und Sdp. ⁴¹⁾ ⁷⁷⁾ als Benzylbromid identifiziert.

Ergebnis: $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ ($\nu^1\text{H}$ 350 Hz) wird thermolytisch in $(\text{PhBO})_3$ und PhCH_2Br ($\nu^1\text{H}$ 260 Hz) zerlegt. Das Auftreten von $\text{Br}(\text{Ph})\text{BOCH}_2\text{Br}$ ($\nu^1\text{H}$ 356 Hz) und $\text{PhB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2$ ($\nu^1\text{H}$ 345 Hz), sowie das Fehlen von Ph_3B im Rückstand weisen zusammen mit den in Fraktion V aufgefundenen Verbindungen auf eine weitere Zersetzungsreaktion hin. Fraktion V enthält neben PhCH_2Br und $\text{Br}(\text{Ph})\text{BOCH}_2\text{Br}$ noch Signale bei $\nu^1\text{H}$ 233(1), 426(5) Hz, die übersichtshalber oben nicht aufgeführt sind. Sie sind PhCH_2Ph zuzuordnen. So ergibt sich für die Zersetzung:



Fraktion V enthält eine weitere Substanz mit $\nu^1\text{H}$ 50 Hz. Dieses Signal zeigt, daß eine B- CH_2 -Verknüpfung stattgefunden hat.

Aminolyse von $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ (Vers. 5)



Ansatz: 10 g (36,2 mmol) $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$

Zu $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ in 50 ml Toluol wurde bei -78°C ein etwa 20-facher Überschuß an Dimethylamin kondensiert. Sofort bildete sich ein farbloser Niederschlag. Unter Erwärmen auf RT wurden alle flüchtigen Teile abkondensiert (Kondensat). Der feste, farblose Rückstand wurde mit 50 ml Toluol eluiert. So wurden zwei Produkte erhalten:

(I) toluolunlöslich, Smp. 186°C , 4,5 g (98,5 %) $(\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Br})$
(II) toluollöslich, Smp. 124°C , 4,0 g (92 %) $(\text{PhBO})_3 \cdot \text{HNMe}_2$
Das Kondensat wurde langsam auf RT erwärmt, dabei überschüssiges Dimethylamin entfernt, und schließlich fraktioniert destilliert:
(III) Sdp. $82^\circ\text{C}/730\text{Torr}$, 5,1 g (95 %) $\text{CH}_2(\text{NMe}_2)_2$ + Benzol.

(I) aus Aceton/Wasser: $\text{C}_2\text{H}_8\text{BrN}$ 126,00 $(\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Br})$

ber. C 19,06 % H 6,40 % N 11,12 % Br 63,42 %

gef. C 18,95 % H 6,09 % N 10,34 % Br 61,8 %

(II) aus Toluol: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{B}_3\text{NO}_3$ 358,83 $(\text{PhBO})_3 \cdot \text{HNMe}_2$

ber. C 67,20 % H 6,16 % N 3,92 %

gef. C 68,80 % H 6,18 % N 4,00 %

Molekulargewicht: kryosk. in Benzol gef. 348

Spektroskopischen Daten:

$\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Br}$: $\nu^1\text{H} +119 \text{ Hz}$ (bezogen auf H_2O , in D_2O)

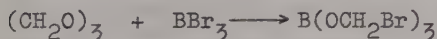
$(\text{PhBO})_3 \cdot \text{HNMe}_2$: $\nu^1\text{H} -122(6) -436(10,5) -472(7)$ (bezogen auf i.TMS, in CH_2Cl_2)

$\sigma^{11}\text{B} -20,6 \text{ ppm}$ (bezogen auf BF_3OEt_2 ; in CH_2Cl_2)

$\text{CH}_2(\text{NMe}_2)_2$: $\nu^1\text{H} -127(6) -154(2)$ Benzol: $-422(2) \text{ Hz}$

Ergebnis: Die Dimethylaminolyse von $\text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ führt zu Dimethylammoniumbromid, dem Dimethylamin-Addukt an Phenylboroxol und Bis(dimethylamino)methan. Im Massenspektrum von $(\text{PhBO})_3 \cdot \text{HNMe}_2$ wurde das Moleküllion nicht beobachtet. Bei der Verdampfung in der Ionenquelle zerfällt das Addukt in $(\text{PhBO})_3$ und HNMe_2 .

Tris(brommethoxy)boran (Vers. 6)



90 250,8 340,8

Ansatz: 9 g (100 mmol) Trioxan, 25,1 g (100 mmol) BBr_3

Trioxan in 40 ml Toluol wurde bei -78°C mit BBr_3 in 20 ml Toluol langsam unter Rühren versetzt. Es entstand eine gelbe Lösung, die sich bei RT entfärbte. Im HV wurde Toluol abkondensiert und der Rückstand fraktioniert destilliert.

Sdp. $^\circ\text{C}/\text{Torr}$ g (%) $\sigma^{11}\text{B}$ ppm $\nu^1\text{H}$ Hz

I 20/0,5 0,8 (2) - -

II 60-70/0,5 1,4 (4) -18,65 330(3) 327(2) 427, 435 (3)
292(1) 137(1) 134(1) 262(1,5)

III 90-100/0,5 13,5 (38) -18,65 341

Rückstand 15 g (wurde nicht untersucht)

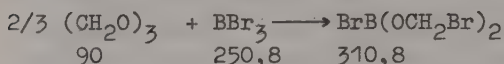
Fraktion III: $C_5H_6BBr_3O_3$ 340,61 $B(OCH_2Br)_3$

ber. Br 70,38 B 3,17 %

gef. Br 69,5 B 3,34 %

Ergebnis: In 38 % Ausbeute wurde $B(OCH_2Br)_3$ isoliert. Daneben fand in geringem Maße elektrophile Substitution am Toluol statt. Die Signale bei 137, 134, 262, 427, 435 Hz sind o,p- $CH_2C_6H_4CH_2Br$ zuzuordnen. Die Signale bei 327, 297 entsprechen $BrCH_2OCH_2OCH_2Br$ und das Signal bei 330 Hz $BrCH_2OCH_2Br$.

Darstellungsversuch von Bis(brommethoxy)borbromid (Vers. 7)



Ansatz: 3 g (33 mMol) Trioxan, 12,6 g (50 mMol) BBr_3
Trioxan und Bortribromid wurden in je 10 ml Toluol bei -78°C zur Reaktion gebracht. Das Trioxan wurde vorgelegt. Nach Abziehen des Toluols bei 12 Torr wurde im HV destilliert.

	Sdp. °C/Torr	g (%)	^{11}B ppm	1H Hz
I	25/10 ⁻⁴	1,25(8)	-38	-
II	30/10 ⁻⁴	0,5 (3)	-	338

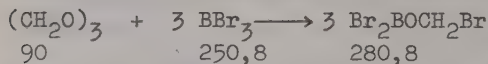
Rückstand: 1 g

Fraktion II: $C_2H_4Br_2O$ $BrCH_2OCH_2Br$ ber.Br 78,7 % gef. 78,1 %

Lit. Sdp. 46°C/10 Torr gef. 30°C/10⁻ Torr

Ergebnis: Bei Fraktion II handelt es sich um $BrCH_2OCH_2Br$ (101) (ν^1H 338 Hz). Fraktion I besteht nach $\sigma^{11}B$ im wesentlichen aus BBr_3 . Aus der Stoffbilanz geht hervor, daß eine bei 12 Torr flüchtige Verbindung entstanden sein muß, wie Vers.8 zeigt, vermutlich Br_2BOCH_2Br .

Darstellungsversuch von (Brommethoxy)bordibromid (Vers.8)



Ansatz: 9 g (100 mMol) Trioxan, 75 g (298 mMol) BBr_3
Trioxan in 50 ml Toluol wurde bei -78°C mit BBr_3 versetzt. Bei 12 Torr/23 °C wurden alle flüchtigen Anteile durch Kondensation aus der Reaktionsmischung entfernt (Kondensat). Der farblose, feste Rückstand wog 10,2 g (12 %). Das Kondensat wurde bei 730 Torr destilliert. Dabei entwickelten sich 183 mMol HBr, welches durch Einleiten in 2n Natronlauge aufgefangen wurde. Das Destillat bestand nach Sdp. 95-100°C/720 Torr und nach 1H -NMR-Daten aus Toluol (ν^1H 127(3) 421(5)) und CH_2Br_2 (ν^1H 223 Hz) Lit.⁴⁾ Sdp. 98°C/760 Torr. Nicht flüchtig wären 25,2 g (gef. Br 30 %).

Kondensat: $\sigma^{11}B$ -25,0(1) -29,0(5) -38,8(1) ppm

Destillat: $\sigma^{11}B$ -18,2 ppm - 25,5 ppm

Zuordnung der $\sigma^{11}B$ -Werte:

BBr_3 -38,4 ppm (Lit.³⁰⁾ -39,4 ppm)

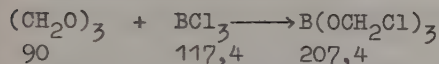
$BrB(OCH_2Br)_2$ -25,0 ppm (ber. -26,5 ppm) (vergl. S 63)

Br_2BOCH_2Br -18,2 ppm (ber. -19,6 ppm)

Die Berechnung erfolgte nach der Methode der paarweisen Addition.

Ergebnis: Von 900 mMol eingesetztem Br fielen 183 mMol als HBr an (20 %). Obwohl im Destillat keine Produkte aus aromatischer, elektrophiler Substitution gefunden wurden, muß die Herkunft des HBr mit dieser Nebenreaktion zusammenhängen. Das gefundene CH_2Br_2 dürfte aus den thermischen Zerfall von $\text{Br}_2\text{B}(\text{OCH}_2\text{Br})_2$ stammen. Der Vergleich der gefundenen $\sigma^{11}\text{B}$ -Werte mit den berechneten Werten für $\text{BrB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2$ und $\text{Br}_2\text{BOCH}_2\text{Br}$ lassen vermuten, daß diese Verbindungen trotz ihrer thermischen Labilität vorlagen.

Tris(chlormethoxy)boran (Vers. 9)



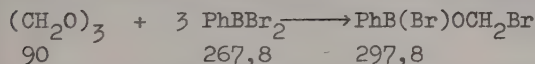
Ansatz: 4,5 g (50 mMol) Trioxan, 5,8 g (50 mMol) BCl_3 . Trioxan und BCl_3 wurden bei -78°C in 40 ml Toluol zur Reaktion gebracht, wobei die Lösung von BCl_3 in Toluol zuge tropft wurde. Nach Erwärmen auf RT wurde destilliert.

	Sdp. $^\circ\text{C}$ /Torr	g (%)	$\sigma^{11}\text{B}$ ppm	$r^1\text{H}$ Hz
I	36/0,3	0,5 (5)	-24,8	-18,05 -
II	51-53/10 ⁻³	8,0 (79)		-18,05 334

Fraktion II: $\text{C}_3\text{H}_6\text{BCl}_3\text{O}_3$ $\text{B}(\text{OCH}_2\text{Cl})_3$ ber. Cl 51,33 % gef. Cl 51,0 %

Ergebnis: In hoher Ausbeute entstand $\text{B}(\text{OCH}_2\text{Cl})_3$. Hinweise auf Nebenreaktionen konnten nicht gefunden werden. $\sigma^{11}\text{B}$ -24,8 ppm entspricht wahrscheinlich $\text{ClB}(\text{OCH}_2\text{Cl})_2$.

Brommethoxy(phenyl)borbromid, Bis(brommethoxy)phenylboran (Vers. 10)



Ansatz: 4,5 g (50 mMol) Trioxan, 37 g (138 mMol) PhBBr_2 . Das Trioxan wurde in 25 ml Toluol gelöst und bei -78°C mit PhBBr_2 in 50 ml Toluol langsam unter Rühren versetzt. Es bildete sich eine farblose Suspension, die beim Erwärmen auf RT in Lösung ging. Beim Abkühlen blieb die Lösung klar. Toluol wurde im HV abkondensiert und der ölige Rückstand destilliert.

	Sdp. $^\circ\text{C}$ /Torr	g (%)	$\sigma^{11}\text{B}$ ppm	$r^1\text{H}$ Hz
I	87-92/10 ⁻⁴	9 (21)	-40,9	443(2) 463(2) 436(3)
II	110-114/10 ⁻⁴	12 (28)	-31,6	338(4) 458(2) 438(3)
Rückstand	10		-29,5	

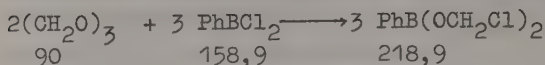
Fraktion I: $\text{C}_7\text{H}_7\text{BBr}_2\text{O}$ $\text{PhB}(\text{Br})\text{OCH}_2\text{Br}$ ber. B 3,89 % Br 57,55 %
gef. B 3,90 % Br 57,1 %

Fraktion II: $\text{C}_8\text{H}_9\text{BBr}_2\text{O}_2$ $\text{PhB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2$ ber. B 3,51 % Br 51,92 %
gef. B 3,83 % Br 52,8 %

Der Rückstand erwies sich gemäß IR-Daten⁷⁶⁾ als reines $(\text{PhBO})_3$.

Ergebnis: Zu etwa gleichen Ausbeuten sind $\text{PhB}(\text{Br})\text{OCH}_2\text{Br}$ ($\sigma^{11}\text{B}$ -40,9 ppm) und $\text{PhB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2$ ($\sigma^{11}\text{B}$ -31,6 ppm) entstanden. Triphenylboroxol ist durch CH_2Br_2 -Eliminierung entstanden, wie das ^1H -NMR-Signal der Reaktionsmischung bei 230 Hz belegt.

Chlormethoxy(phenyl)borchlorid, Bis(chlormethoxy)phenylboran
(Vers. 11)

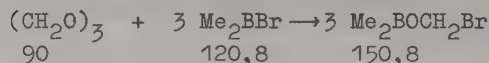


Ansatz: 23,7 g (150 mMol) PhBCl₂, 9g (100 mMol) Trioxan
PhBCl₂ wurden in 25 ml Toluol bei -78°C zur Lösung von
Trioxan in 25 ml Toluol getropft. Nach Entfernen des Lösungs-
mittels wurde fraktioniert destilliert: Sdp. 50-95°C/10⁻²Torr
9 g (28,7 %). Die Redestillation ergab die Fraktionen I-IV und
Trioxan, welches kristallin aus dem Kondensat der Redestillation
isoliert wurde.

	Sdp. °C/Torr	$\delta^{11}\text{B}$ ppm	$\nu^1\text{H}$ Hz	
I	50-53/0,2		128 130 257 327(1) 332(2) 420 440 465	
II	60-67/0,2	-34 -48		327(2) 332(1) 439 465
III	67-85/0,2			327(2) 332(1) 439 463
IV	85-95/0,2	-35		327(3) 333(1) 439 463
Fraktion IV: C ₈ H ₉ BCl ₂ O ₂ PhB(OCH ₂ Cl) ₂ ber. Cl 32,40 % B 4,94 %				
gef. Cl 33,8 % B 7,6 %				

Ergebnis: Es entstanden Ph(Cl)BOCH₂Cl und PhB(OCH₂Cl)₂ im destil-
lativ nicht trennbaren Gemisch. Wie aus dem Verlauf der Destil-
lation und der Abspaltung von CH₂O zu schließen ist, ist die
CH₂O-Eliminierung aus PhB(OCH₂Cl)₂ die Ursache für das Auftre-
ten von Ph(Cl)BOCH₂Cl in allen Fraktionen der Redestillation.

Brommethoxy(dimethylboran (Vers. 12)

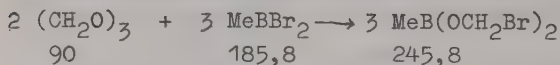


Ansatz: 4,5 g (50 mMol) Trioxan, 6 g (49,5 mMol) Me₂BBr
Das Trioxan wurde in 10 ml Pentan suspendiert und bei
-78°C mit Me₂BBr in 10 ml Pentan versetzt. Das Pentan wurde
entfernt und das zurückbleibende Öl destilliert.

Sdp.	50-51°C/12Torr, 8 g (75 %)
$\nu^1\text{H}$ in CCl ₄	343(1) 29(3) Hz $\delta^{11}\text{B}$ -57,6 ppm (ohne Lösungsm.)
C ₃ H ₈ BBrO	Me ₂ BOCH ₂ Br ber. Br 52,99 % B 7,17 %
	gef. Br 53,0 % B 7,5 %

Ergebnis: Me₂BBr spaltet die O-C-Bindung des Trioxans glatt
unter Bildung von Me₂BOCH₂Br.

Bis(brommethoxy)methylboran (Vers. 13)



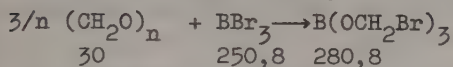
Ansatz: 1,8 g (20 mMol) Trioxan, 5,6 g (30 mMol) MeBBr₂
Trioxan und Dimethylborbromid wurden wie vorstehend
zur Reaktion gebracht. In glatter Reaktion entstand MeB(OCH₂Br)₂.

Sdp.	55°C/1Torr, Ausbeute 6,0 g (94 %)
$\nu^1\text{H}$ in CCl ₄	340(4) 29(3) Hz $\delta^{11}\text{B}$ -32,5 ppm (ohne Lösungsm.)

$C_3H_7BBr_2O_2$ $MeB(OCH_2Br)_2$ ber. Br 65,04 % B 4,40 %
 gef. Br 66,1 % B 4,5 %

Ergebnis: $MeBBr_2$ reagiert mit Trioxan quantitativ zu $MeB(OCH_2Br)_2$.

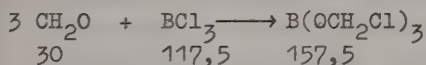
Paraformaldehyd und BBr_3 (Vers. 14)



Ansatz: 9 g (300 mMol) Paraformaldehyd, 25 g (100 mMol) BBr_3
 Paraformaldehyd wurde in 20 ml Toluol suspendiert und bei $-78^\circ C$ mit BBr_3 versetzt. Während des Erwärmens auf RT und Abziehens des Lösungsmittels entstand eine zähe Masse, die beim Erhitzen auf $180-190^\circ C$ dünnflüssig wurde und bei 0,2 Torr destillierte: Sdp. $90-95^\circ C/0,2 Torr$, 10 g (28,6 %) Rückstand: 15 g (71,4 %) Br 68,5% B 1,9 % ν^1H 340(3) 344(1) Hz
 Destillat: 294(2) 299(4) 337(6) 340(12) Hz

Ergebnis: Das Destillat enthält $B(OCH_2Br)_3$ (ν^1H 340 Hz), $BrCH_2OCH_2Br$ (ν^1H 337 Hz) und vermutlich $BrCH_2OCH_2OCH_2Br$. Das Signal bei 294 kann Trioxan zugeordnet werden. Der hohe Br-Gehalt des Rückstand zeigt, daß $(CH_2O \cdot BBr_3)_n$ vorliegt, das selbst bei $200^\circ C$ nicht gespalten wird. Die geringe Ausbeute und die Bildung von Trioxan deuten darauf hin, daß nur das zu Trioxan säurekatalytisch gespaltene Paraformaldehyd zu $B(OCH_2Br)_3$ reagiert.

Formaldehyd und BCl_3 (Vers. 15)



Ansatz: 9 g (300 mMol) Paraformaldehyd, 12 g (102 mMol) BCl_3
 Paraformaldehyd wurde durch Erhitzen auf $120^\circ C$ im HV depolymerisiert. Zu monomerem CH_2O wurde bei $-196^\circ C$ BCl_3 in 50 ml Toluol getropft. Nach langsamen erwärmen auf RT wurde alles Flüchtige im HV bei RT entfernt und anschließend der Rückstand destilliert: Sdp. $55-60^\circ C/0,7 Torr$, 4 g (19%)
 ν^1H 337(1) 333(10) Hz $\sigma^{11}B$ -25,5(1) -18,1(10) ppm

Ergebnis: CH_2O reagiert mit BCl_3 unter Bildung von $B(OCH_2Cl)_3$. Da kein Destillationsrückstand vorlag, kann die geringe Ausbeute nur durch reversible Spaltung des Produktes erklärt werden. Das $\sigma^{11}B$ -NMR-Signal bei -25,5 entspricht $ClB(OCH_2Cl)_2$, einem Zwischenprodukt der diskutierten CH_2O -Eliminierung aus $B(OCH_2Cl)_3$.

IV. Reaktion Übergangsmetall(O)-Phosphin-Komplexen mit Sauerstoff in Gegenwart von Tetraphenyldiboroxyd

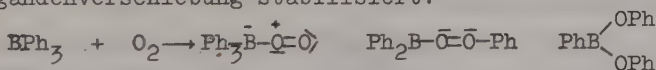
In einer Untersuchung über die Reaktivität von Hydrido-bis(tetraphenyldiphosphinoäthyl)kobalt(I) mit Borhalogeniden wurde bei der Einwirkung von Ph_2BBr in geringer Ausbeute ein kristallines Produkt der analytischen Zusammensetzung $(\text{TPE})_2\text{CoBrPh}_4\text{B}_2\text{O}_3^{105)}$ erhalten. Über seine unabhängige Bildung und einen Versuch der strukturellen Sicherstellung wird im folgenden berichtet.

1. Allgemeines über die Reaktivität von Sauerstoff mit Organylboranen und Metall(O)phosphinkomplexen

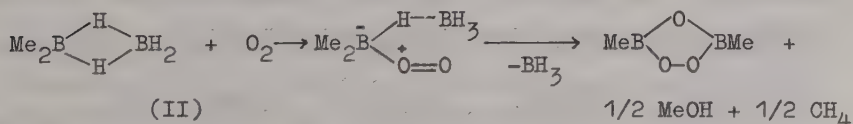
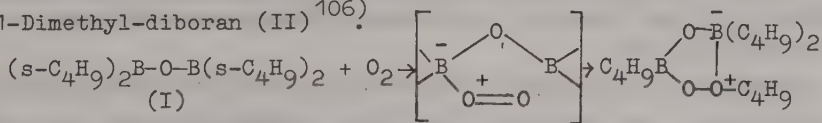
Organoborverbindungen R_3B werden leicht autoxydiert. So liefert Triphenylboran mit einem Mol Sauerstoff Diphenoxyphenylboran⁹⁸⁾.



Da Radikal-Inhibitoren keinen Einfluß¹⁰⁷⁾ auf die Oxidationsgeschwindigkeit besitzen, wurde geschlossen, daß keine Radikal-Zwischenstufen wie bei der Autoxydation von organischen Verbindungen¹⁰⁸⁾ beteiligt sind, sondern als Zwischenstufen ein Sauerstoff-Boran-Addukt gebildet wird, welches sich unter Ligandenverschiebung stabilisiert:

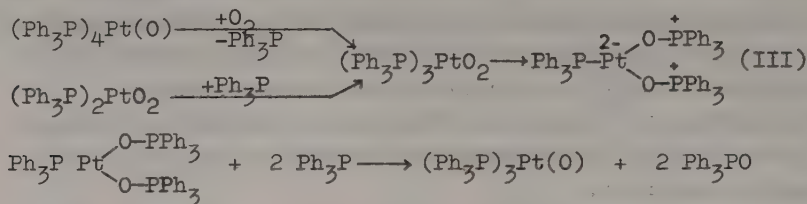


Hinweise für ein Sauerstoff-Boranaddukt geben die Reaktionsprodukte der Autoxydation von Tetrabutylldiboroxyd (I)¹⁰⁹⁾ und 1,1-Dimethyl-diboran (II)¹⁰⁶⁾.



Die Sauerstoffaddukte konnten bisher nicht gefaßt werden.

Es ist bekannt, daß Sauerstoff von zahlreichen niederwertigen Metall-Komplexen "addiert" wird (Sauerstoff-Fixierung)¹⁰⁴⁾. Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) reagiert etwa nach folgendem Reaktionsschema mit Sauerstoff¹⁰³⁾:

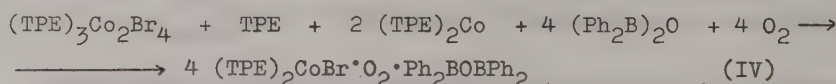


In den Komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ¹⁰²⁾, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{J} \cdot \text{O}_2$ ¹⁰⁰⁾ und $(\text{TPE})_2\text{IrO}_2\text{PF}_6$ ⁹⁹⁾ ist das Sauerstoff-Molekül im Gegensatz zu den nicht faßbaren Sauerstoff-Boran-Addukten durch "oxidative Addition" am Metall gebunden.

Die Reaktionen (I) und (II) legen die Möglichkeit nahe, ein eventuelles Primäraddukt $\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2 \cdot \text{O}_2$ durch oxidative Addition mit $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}(\text{O})$ abzufangen, und somit einen Peroxo-Komplex zu erhalten, in dem weder eine Isomerisierung nach (I) noch nach (III) möglich ist.

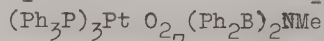
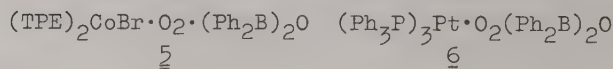
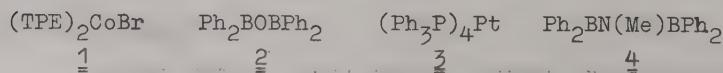
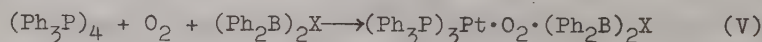
2. Darstellung und Eigenschaften von Tetraphenyldiboroxyd-Phosphinometall-Peroxo-Komplexen

Die Kobalt(I)-Verbindung 1, dargestellt durch Komproportionierung von $(\text{TPE})_3\text{Co}_2\text{Br}_4$, $(\text{TPE})_2\text{Co}(\text{O})$ und TPE nimmt in Gegenwart von $\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ (2) relativ rasch O_2 auf. Der O_2 -Verbrauch entspricht einer Umsetzung nach (IV).

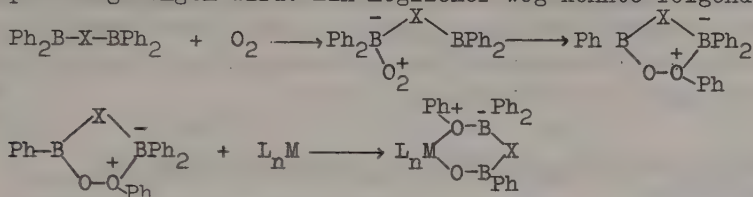


Dabei bildet sich ein in orangefarbenen Kristallen anfallendes "Addukt" 5. 5 ist identisch mit dem aus Ph_2BBr und $(\text{TPE})_2\text{CoH}$ erhaltenen Produkt.

In Analogie dazu reagiert Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) 3 sowohl mit 2 als auch mit $(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{NMe}$ 4 gemäß (V).

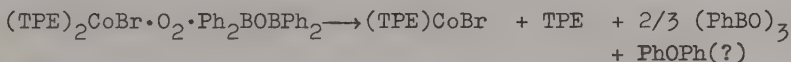


Gemäß (V) entstehen die farblosen Produkte 6 und 7. Die Verbindungen 5, 6 und 7 werden nicht erhalten, wenn man zunächst Metallkomplexe mit O₂ oxidiert und zum Oxidationsprodukt bzw. O₂-Addukt die Diborylverbindung zufügt*. Hieraus folgt, daß die Diborylverbindung rascher O₂ aufnimmt und das Addukt vom Metallkomplex abgefangen wird. Ein möglicher Weg könnte folgender sein:



Dieser Weg ist weniger wahrscheinlich, da für das Endprodukt keine zwei ¹¹B-NMR-Signale aufgefunden wurden.

Beim Versuch der Sublimation von 5 und 6 wurde bei 200°C/10⁻⁴Torr Triphenylboroxol als flüchtiges Produkt erhalten. Das Massenspektrum von 5 (230°C Proben temperatur) erbringt (PhBO)₃ (50%) (m/e 312, bezogen auf ¹¹B), vermutlich Ph₂O (24%) (m/e 160), ferner Ph₂PCH₂CH₂PPh₂ (85%) (m/e 398), PPh₃ (100%) (m/e 262) und (TPE) CoBr (5%) (m/e 538, bezogen auf ⁸¹Br). Für die Thermolysereaktion kann folgende Spaltung vorgeschlagen werden:

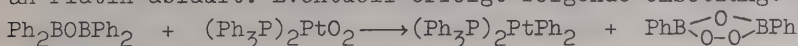


Im Massenspektrum von 5 finden sich keine Hinweise für Phosphin-oxyd-Bildung.

Die Methanolyse von 5 führt zu einem borfreien Produkt der Zusammensetzung (TPE)₃Co₂Br(OMe)₃. Es ist orange gefärbt, amorph, unlöslich in Benzol, Methanol und CH₂Cl₂. Die Reaktion von 5 mit Methanol erfolgt unter langsamen "Umlösen" zum ebenfalls unlöslichen Methanolyse-Produkt.

Über die Struktur von 5 geben die Thermolyse und Methanolyse somit nur wenig Auskunft.

*(Ph₃P)₂PtO₂ reagiert mit 5 nicht zu 6. Der IR-Vergleich legt die Möglichkeit der Bildung von Pt-Ph-Bindungen nahe. Die Möglichkeit bleibt noch zu prüfen, ob die Umsetzung analog der Reaktion von Li-Butyl mit (Ph₃P)₂PtO₂⁹⁷⁾ unter Phenylübertragung an Platin abläuft. Eventuell erfolgt folgende Umsetzung:



3. Spektroskopische Untersuchungen

IR-spektroskopische Aussagen

Aus den bandenreichen IR-Spektren von 5, 6 und 7 kann man nur $\nu_{\text{CC, arom.}}$ und ν_{BO} zur Interpretation heranziehen da sie relativ sicher zugeordnet werden können. Aus der doppelten Bandenzahl im Bereich von $\nu_{\text{CC, arom.}}$ in 5, 6 und 7 kann ersehen werden, daß neben P-Ph-Gruppen auch B-Ph-Gruppen im Molekül vorhanden sind. Durch eine Untersuchung der

Abhängigkeit der aromatischen C-C-Valenzschwingung vom Substituenten

soll die Zuordnung von $\nu_{\text{CC, arom.}}$ in 5, 6 und 7 kontrolliert werden und strukturelle Aussagen gewonnen werden.

Bekanntlich ist ν_{CC} von Benzolderivaten Ph-X von der Elektronegativität des Substituenten X abhängig⁹⁵⁾. Ein negativer induktiver Effekt (Verminderung der σ -Elektronendichte im C₆-Ring) erhöht $\nu_{\text{CC, arom.}}$.

Von den 20 Grundschrwingungen des monosubstituierten Phenylrings werden die 5 tangentialen Schwingungen des C₆-Gerüsts⁹⁵⁾ zum Vergleich herangezogen, denn diese entsprechen am nächsten einer C-C-Valenzschwingung. Die Summe von ν_{CC} der Bezeichnung k, l, m, n, o wurde mit Substituenteneigenschaften wie Elektronegativität und induktive Eigenschaften in Beziehung gesetzt:

Tabelle (1): Lage und Indizierung von $\nu_{\text{CC, arom.}}$

No. ⁹⁵⁾	Symbol ⁹⁰⁾	Lage cm ⁻¹ ⁹⁵⁾
8a	k	1599-1611
8b	l	1580
19a	m	1480-1510
19b	n	1438-1446
14	o	1321-1326

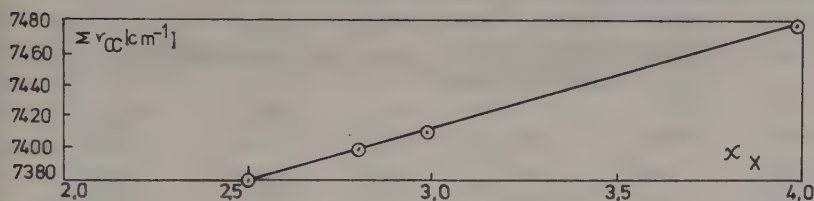
Tabelle (2): Vergleich von ν_{CC} der Halogenbenzole cm⁻¹ ⁹⁰⁾

Ph-X	k	l	m	n	o	$\Sigma \nu_{\text{CC}}$
F	1597	1597	1499	1460	1326	7479
Cl	1580	1580	1477	1445	1326	7408
Br	1580	1580	1473	1445	1323	7401
J	1575	1575	1473	1435	1321	7379

Wie Abbildung (1) zeigt, besteht eine lineare Abhängigkeit

zwischen der Summe von ν_{CC} und der Elektronegativität des Halogens.

Abbildung (1): Abhängigkeit von $\Sigma \nu_{CC}$ von der Elektronegativität des Substituenten in Ph-Hal



Vergleich von ν_{CC} in Chlor-phenyl-silanen ($\text{Ph}_{4-n}\text{SiCl}_n$)⁸⁷⁾

Tabelle (2): ν_{CC} in $\text{Ph}_{4-n}\text{SiCl}_n$ cm^{-1}

n	k	l	m	n	o	$\Sigma \nu$
0	1587	1570	1484	1430	1333	7404
1	1591	1572	1486	1430	1334	7413
2	1591	1569	1488	1430	1337	7415
3	1591	1570	1489	1431	1338	7419

Dieser Vergleich (Abb. (2)) zeigt, daß der elektronegativitätsabhängige Anstieg von $\Sigma \nu_{CC}$ kein Masseneffekt ist, wie man für Ph-X nicht ausschließen kann. Es wird in der Reihe $\text{Ph}_{4-n}\text{SiCl}_n$ ein Anstieg von $\Sigma \nu_{CC}$ mit steigender Anzahl von Cl-Substituenten beobachtet. Da ein Anstieg von 100/cm einer Elektronegativitätsänderung von 1,5 entspricht, wie aus Abbildung (1) hervorgeht, ergibt sich eine Änderung der Elektronegativität der Silyl-Gruppe beim Übergang von Ph-SiPh_3 zu Ph-SiCl_3 von 0,23.

Abbildung (2): Abhängigkeit von $\Sigma \nu_{CC}$ von der Zahl der Chloro-Liganden in $\text{Ph}_{4-n}\text{SiCl}_n$

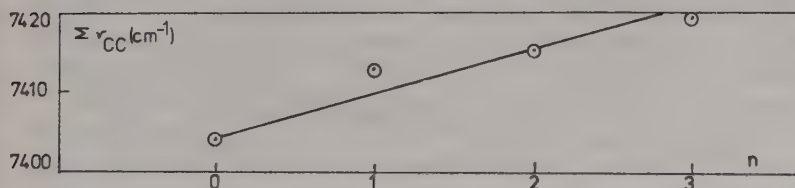


Tabelle (3): Vergleich von ν_{CC} in Bromphenylboranen⁸³⁾

n	k	l	m	n	o	$\Sigma \nu$
0	1600	1572	1492	1440	1320	7423
1	1596	1580	1485	1431	1332	7424
2	1603	1590	1490	1431	1311	7425
PhBCl_2	1610	1592	1490	1433	1311	7436

In der Reihe $\text{Ph}_{3-n}\text{BBr}_n$ findet offenbar eine geringe Elektro-negativitätsänderung beim Br-Ph-Austausch statt, wie aus der Konstanz der Summe von ν_{CC} hervorgeht. Der Übergang von Br zu Cl in PhBX_2 bewirkt eine größere Änderung von $\Sigma \nu_{\text{CC}}$.

Tabelle (4): Abhängigkeit von $\Sigma \nu_{\text{CC}}$ von der Koordinationszahl in Ph-B-Derivaten cm^{-1}

	k	l	m	n	o	$\Sigma \nu$
BPh_3 98)	1600	1572	1492	1440	1320	7413
BPh_3 81)	1580	1540	1462	1425	1300	7307
PhBBr_2 83)	1603	1590	1490	1431	1311	7425
PhBBr_2 79)	1608	1575	1462	1433	1311	7389

Beim Übergang vom dreifach koordiniertem zu vierfach koordiniertem Bor-Phenylderivat ist eine Abnahme der Summe ν_{CC} zu beobachten.

Tabelle (5): Vergleich von Ph-Phosphin-Derivaten, $\Sigma \nu_{\text{CC}}$ cm^{-1} 60)

	k	l	m	n	o	$\Sigma \nu$
Ph_3P	1582	1568	1482	1432	1329	7393
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ZnJ}_2$	1586	1571	1482	1437	1331	7397
Ph_3PO	1594	1578	1487	1444	1335	7438
$(\text{Ph}_2\text{PO})\text{ZnJ}_2$	1597	1581	1492	1444	1342	7456

Eine Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphor, sowie die Einführung eines Liganden höherer Elektronegativität führt zu höheren Zahlenwerten für $\Sigma \nu_{\text{CC}}$.

Zuordnung von ν_{CC} in $(\text{TPE})_2\text{CoBr} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ 5

Im Bereich von $\nu_{\text{CC, arom.}}$ finden sich die Banden der P-Ph- und der B-Ph-Gruppen. Durch Vergleich der C-C-Valenzschwingungen der Ph-P-Gruppe in anderen Ph-P-Derivaten, wie TPE, $(\text{TPE})_2\text{CoH}$ und $(\text{TPE})_2\text{CoBr}_2$ lassen sich ν_{CC} der Ph-P-Gruppe in 5 sicher zuordnen. Die verbleibenden Banden werden ν_{CC} der Ph-B-Gruppe in 5 zugeordnet. Die $\Sigma \nu_{\text{CC}}$ dient zur Kontrolle der Zuordnung.

Tabelle (6): Zuordnung von ν_{CC} 5 [cm^{-1}]

	k	l	m	n	o	$\Sigma \nu$
$(\text{TPE})_2\text{CoH}$ 43)	1581	1568	1479	1430	1330	7388
$(\text{TPE})_2\text{CoBr}_2$ 43)	1589	1575	1486	1440	1330	7420
TPE in 5	1583	1571	1483	1433	1341	7408
$\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ in 5	1598	1571	1448	1419	1303	7347

Zuordnung von ν_{CC} in $(Ph_3P)_3PtO_2 \cdot Ph_2BOBPh_2$ 6

Die Zuordnung erfolgt wie für 5.

Tabelle (7): Zuordnung von ν_{CC} 6 cm^{-1}

	k	l	m	n	o	$\Sigma \nu$
$Ph_3P^{60)}$	1582	1568	1482	1429	1329	7393
$(Ph_3P)_2PtO_2$	1586	1570	1482 1478	1434	1330	7400
$(Ph_3P)_4Pt$	1582	1568	1480 1475 (1493)	1435 1430	1322	7377
Ph_3P in <u>6</u>	1585	1571	1479 1468 (1493)	1428 1424	1331	7387
Ph_2BOBPh_2 in <u>6</u>	1598	1571	1451 1449	1421	1306	7346

Tabelle (8): Vergleich ν_{CC} Ph_2BOBPh_2 2, 5, 6

	k	l	m	n	o	$\Sigma \nu$
$Ph_2BOBPh_2^{16)}$	1592	1568	1492	1432	1308	7392
Ph_2BOBPh_2 in <u>5</u>	1598	1571	1464 1448	1419	1303	7347
Ph_2BOBPh_2 in <u>6</u>	1598	1571	1451 1449	1421	1306	7346

Interpretation der Daten

Der Vergleich der Banden (ν_{CC}) des Ph_3P -Liganden in 6 mit den Banden von Ph_3PO -Liganden in Tabelle (5) schließt das Vorliegen von Phosphinoxyd-Komplexen in 5 und 6 aus.

Die Zuordnung kann als zutreffend angesehen werden, da sich nach Zuordnung der Banden in 5 (Tabelle (6)) und in 6 (Tabelle (7)) nahezu gleiche Banden für den Tetraphenylidiboroxyd-Liganden ergeben (Tabelle (8)). Vergleicht man letzteren mit freiem Tetraphenylidiboroxyd so zeigt sich eine Verschiebung des Bandenschwerpunkts ($\Sigma \nu_{CC}$) um 45/cm zu längeren Wellen. Dieser Betrag entspricht der Verschiebung von $\Sigma \nu_{CC}$ beim Übergang von dreifach koordiniertem Bor zur Vierfachkoordination (Tabelle (4)).

Aus der Abhängigkeit des Bandenschwerpunkts von ν_{CC} Phenyl-Phosphin-Liganden von der Oxidationsstufe des Metalls kann auf die Oxidationsstufe des Metalls in 5 und in 6 geschlossen werden. Die Werte für $\Sigma \nu_{CC}$ für 5 und 6 liegen zwischen den Werten für das Ausgangsprodukt und der um zwei Wertigkeitsstufen höheren Oxidationsstufe, die man für eine oxidative Addition erwartet.

ν_{BO} von Ph_2BOBPh_2 verschiebt sich von 1378/cm nach 1240/cm in 5 und 6. Diese bathochrome Verschiebung steht in Einklang mit der Änderung der Koordinationszahl am Bor ⁴²⁾.

^{11}B - und ^1H -NMR-Untersuchung

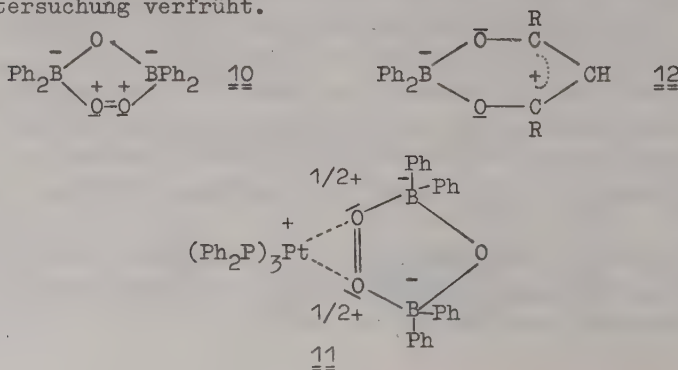
Die ^{11}B -NMR-Daten zeigen zeigen, daß in den Verbindungen 5, 6 und 7 tetrakoordiniertes Bor vorliegt³⁰).

Tabelle (9): $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^1\text{H}$ -Werte von 5, 6, 7 und einiger Vergleichsverbindungen

	$\delta^{11}\text{B}$ ppm	$\delta^1\text{H}$ ppm
$(\text{TPE})_2\text{CoBr} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ <u>5</u>	-3,9	-6,9 -7,2 -1,8
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ <u>6</u>	-4,0	-7,0 -7,2
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Ph}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BPh}_2$ <u>7</u>	-1,5	-7,1 -7,2 (20) -2,37(1)
$\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ ¹⁰⁵⁾	-46,0	
$\text{Ph}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BPh}_2$ ⁴⁰⁾	-44,0	-7,3 -3,27
$\text{NaB}(\text{OPh})_4$ ³⁹⁾	-2,5	
$\text{Ph}-\text{C}-\text{O}-\text{BPh}_2$ ³⁵⁾		$\text{Ph}-\text{B}-\text{O}-\text{Ph}$ <u>8</u>
$\text{HC}-\text{O}-\text{BPh}_2$	-10,8	
$\text{Ph}-\text{C}-\text{O}-\text{BPh}_2$ ³⁴⁾		$\text{Ph}_2-\text{B}-\text{O}$ <u>9</u>
NaBPh_4	+6,3	

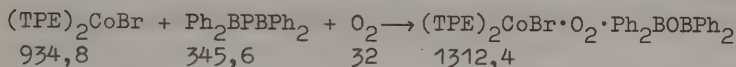
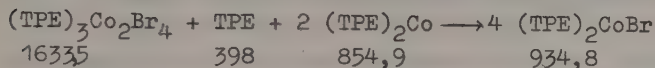
Strukturvorschlag

Ogleich aus den vorgelegten Daten der Verbindungen 5, 6 und 7 keine sichere Entscheidung darüber möglich ist, ob eine Insertion von Sauerstoff in die $\text{Ph}-\text{B}$ -Bindung gemäß 8 stattgefunden hat, oder in den Metall-diboryl-peroxoaddukten die Struktureinheit Ph_2B 9 vorliegt, scheint es sinnvoll der Interpretation der Daten das fiktive 1,3,4-trioxadiborolan 10 zu Grunde zu legen. Zumal auch die chemischen Eigenschaften der Ausgangsprodukte (Bildung von Peroxo-Komplexen der Metalle und Lewis-Azidität der Boranderivate) die Bildung eines im Komplex gebundenen Trioxadiborolans 11 durchaus möglich erscheinen lassen. Auf die strukturelle Ähnlichkeit mit Diphenylbor-1,3-diketonat 12 ³⁵⁾ sei noch hingewiesen. Eine weitergehende Diskussion der Daten und des Strukturvorschlags scheint beim jetzigen Stand der Untersuchung verfrüht.



4. Experimenteller Teil

Oxydation von Tetraphenylidiboroxyd mit Sauerstoff in Gegenwart von Bromo-bis (1,2-bis(diphenylphosphino)äthan)kobalt(I)
(Vers.1)



Ansatz: 3,30 g (2,01 mMol) $(TPE)_3Co_2Br_4$, 0,80 g (2,02 mMol) TPE, 3,60 g (4,22 mMol) $(TPE)_2Co$, 2,80 g (8,10 mMol) Ph_2BOBPh_2 , 198 ml (7,90 mMol) O_2 (730 Torr/
23 °C)

Zur Suspension von $(TPE)_3Co_2Br_4$ in 50 ml Benzol wurde TPE und $(TPE)_2Co(O)$ gegeben. Unter Bildung einer dunkelbraunen Lösung von $(TPE)_2CoBr$ ging $(TPE)_3Co_2Br_4$ in Lösung. Zu ihr wurde Ph_2BOBPh_2 in 10 ml Benzol gelöst, zugetropft (keine erkennbare Reaktion). Nun wurde mit einer Spritze durch Unterschichten des Inertgases (N_2) 20 ml O_2 -Gas in das Reaktionsgefäß gebracht, welches mit einer O_2 -Gasbürette verbunden war (Sperrflüssigkeit Hg). Unter Abscheidung eines orangebraunen Niederschlags begann sofort die O_2 -Absorption. In 16 Stunden wurden insgesamt 198 ml O_2 aufgenommen. Dabei bildete sich zunehmend ein braunschwarzer klebriger Niederschlag. Von diesem wurde die dunkel gefärbte Lösung abdekantiert. Waschen des Rückstands mit Benzol war wegen seiner Unlöslichkeit und seiner klebrigen Konsistenz ohne Wirkung. Der Rückstand wurde zunächst getrocknet: 10,1 g (93,5 % bezogen auf die Reaktionsmasse), dann mit 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und nach Filtration solange tropfenweise mit CH_3CN versetzt, bis sich ein erster gelbbrauner Niederschlag bildete (ca. 3 ml). Durch Erwärmen wurde dieser wieder in Lösung gebracht. Nach 2 Tagen hatten sich bei Raumtemperatur hellbraune Kristalle abgeschieden: 3,8 g (35 %), Smp. 172 °C Eigenschaften: löslich in CH_2Cl_2 , unlöslich in Benzol und CH_3CN , schwerlöslich in CH_3OH unter Umwandlung zu einem borfreien, hellgelben, unlöslichen Niederschlag der Zusammensetzung*.

$(TPE)_3Co_2(OMe)_3Br$. Die Thermolyse der Kristalle vom Smp. 172 °C bei 200 °C/10⁻³ Torr führte zu Abspaltung von $(PhBO)_3$, welches IR-spektroskopisch identifiziert wurde.

$C_{76}H_{68}B_2BrCoO_3P_4$ 1312,72 $(TPE)_2CoBr \cdot O_2 \cdot Ph_2BOBPh_2$
ber. C 69,94 H 5,22 B 1,58 Br 6,08 Co 4,49 P 9,44 %
gef. 68,80 5,22 1,66 6,22 4,66 (chem.Institut)
gef. 69,09 5,31 3,68 5,83 4,22 8,88
(F.Pascher)

IR-Spektrum: ν_{BO} 1240/cm, ν_{CC} -Bandenzahl stellt die Summe von B-Ph-Banden und P-Ph-Banden dar.

NMR-Daten: ν^1H -108 Hz (Multiplett), -414 -430 Hz (Signal-Gebirge), 1 : 8.

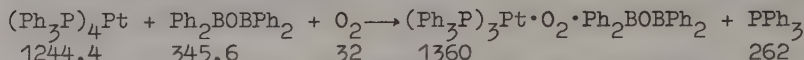
$\delta^{11}B$ -3,9 ppm (Singulett), $\delta^{31}P$ -63,5 ppm (breit).

*Methanolyse: Beim Versuch das Reaktionsprodukt in CH_3OH umzukristallisieren, entstand ein in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslicher amorpher, hellgelber Niederschlag vom Smp. 245 °C

$C_{81}H_{81}Co_2BrO_3P_6$ 1485,1 $(TPE)_3Co_2Br(OCH_3)_3$
ber. C 65,58 H 5,45 Br 5,40 Co 7,95 %
gef. 66,57 5,78 5,30 8,05 %

Ergebnis: Aus $(\text{TPE})_3\text{Co}_2\text{Br}_4$, TPE, $(\text{TPE})_2\text{Co}$, $\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ und O_2 entsteht in nahezu quantitativer Reaktion ein "Additionsprodukt". Aus $\delta^{11}\text{B}$ und ν_{BO} ist zu sehen, daß vierfach koordiniertes Bor vorliegt. Die Verdopplung der Bandenzahl im Bereich $\nu_{\text{CC, arom.}}$ zeigt, wie ein Vergleich mit B-Ph- und P-Ph-Derivaten ergibt, das Vorliegen von B-Ph neben P-Ph an.

Addukt von Tetra-phenyldiboroxyd an Tris(triphenylphosphin)-platin(II)oxyd (Vers.2)

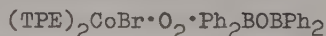


Ansatz: 1,25 g (1 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$, 350 mg (1,1 mMol) $\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$, 25 ml (1 mMol) O_2 (735 Torr/ 22°C)

Zur Lösung von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}(\text{O})$ und $\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ in 10 ml Benzol wurden unter Rühren langsam 25 ml O_2 -Gas gegeben. Die Zugabe erfolgte mit einer Spritze durch einen Gummiverschluß. Während der O_2 -Aufnahme schied sich ein farbloses zähes Öl ab. Nach beendeter Reaktion (12 Stunden) wurde das Lösungsmittel abdekandiert. Beim anschließenden Trocknen bei 10^{-3} Torr/60°C "kristallisierte" das zunehmend zähflüssiger werdende Produkt "durch": 1,3 g (95,5 %) Smp. 130°C. Eigenschaften: unlöslich in Benzol, löslich in CH_2Cl_2 , (kann aber wegen der guten Löslichkeit aus CH_2Cl_2 nicht kristallin erhalten werden). Eine Verfestigung des solvenshaltigen, öligen Rohproduktes erfolgt erst nach Entfernen des Lösungsmittel bei 60°C/HV.

$\text{C}_{78}\text{H}_{65}\text{B}_2\text{O}_3\text{P}_3\text{Pt}$ 1360 $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$
 ber. C 68,85 H 4,82 B 1,59 Pt 14,35 %
 gef. C 68,25 H 4,82 B 1,60 Pt 14,30 %

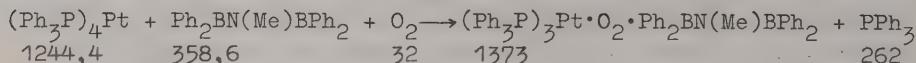
IR-Daten: ν_{BO} 1273, 1237/cm, $\nu_{\text{CC, arom.}}$ identisch mit



NMR-Daten: $\delta^{11}\text{B}$ -4,0 ppm, $\nu^1\text{H}$ -420(1) -432(2) Hz (Zentren von Signalgruppen)

Ergebnis: Aus $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$, $\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ und O_2 entsteht ein Produkt, das man als $(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{O}^4$ -Addukt an $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{PtO}_2$ auffassen kann. Dieses bildet sich quantitativ.

Kooxidation von Bis(diphenylboryl)methylamin und Tetrakis-(triphenylphosphin)platin(O) mit Sauerstoff (Vers.3)



Ansatz: 1,25 g (1 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$, 0,36 (1 mMol) $\text{Ph}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BPh}_2$, 25 ml (1 mMol, 2306/730 Torr) O_2

In 20 ml Toluol wurden die Komponenten mit Sauerstoff umgesetzt. Nach 12 Stunden Rühren lag das Reaktionsprodukt als festes, glasiges Produkt vor. Nach Dekantieren und Waschen mit Toluol, wurde der Rückstand bei 10^{-4} Torr/RT getrocknet. Dabei wandelte sich das Produkt in ein farbloses Pulver vom Smp. 125 °C um. Ausbeute 1,25 g (91 %); unlöslich in Benzol, 94

löslich in CH_2Cl_2 .

$\text{C}_{76}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{NO}_2\text{P}_3\text{Pt}$ 1373 $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}\cdot\text{O}_2\cdot\text{Ph}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BPh}_2$
ber. C 69,20 H 4,98 B 1,58 N 1,04 Pt 14,25 %
gef. 69,19 4,80 1,60 0,94 14,15 %

NMR-Daten: $\sigma^{11}\text{B}$ -1,5 ppm, $\tau^1\text{H}$ -142(1) -430, -424(20) Hz

Ergebnis: Analog den Reaktionen mit Tetraphenyldiboroxyd entsteht aus $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$, $\text{Ph}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BPh}_2$ und O_2 ein "Addukt".

Darstellung der Ausgangsverbindungen

TPE wurde nach Chatt und Hart³³⁾ durch Umsetzung von LiPPh_2 mit 1,2-dichlor-äthan erhalten. Das von Sacco²⁷⁾ beschriebene $(\text{TPE})_2\text{CoBr}_2$ konnte nicht dargestellt werden¹⁰⁵⁾; es bildete sich stets ein Produkt der Zusammensetzung $(\text{TPE})_3\text{Co}_2\text{Br}_4$, welches zusammen mit einem Mol TPE als " $(\text{TPE})_2\text{CoBr}_2$ " eingesetzt wurde. Die Reduktion zu $(\text{TPE})_2\text{Co(O)}$ wurde nach der Vorschrift von Nobile und Sacco²²⁾ in Benzol mit Na-Suspension vorgenommen; ebenso die Komproportionierung von $(\text{TPE})_2\text{Co(O)}$ und $(\text{TPE})_2\text{CoBr}_2$ zu $(\text{TPE})_2\text{CoBr}$. Letztere Verbindung geht entgegen den beschriebenen Eigenschaften relativ rasch zum unlöslichen $(\text{TPE})_3\text{Co}_2\text{Br}_2$ über.

$(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt(O)}$ wurde nach der von Malatesta beschriebenen Bildungsweise durch Reduktion von K_2PtCl_4 mit überschüssigem Ph_3P in äthanolischer KOH-Lösung erhalten²⁰⁾; die Oxydation von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ mit Sauerstoff lieferte $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ ²⁰⁾.

$\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ vom Smp. 135°C (Lit.¹⁶⁾ 110°C) wurde durch Hydrolyse aus Ph_2BBr in Toluol durch Kristallisation in Hexan mit nachfolgender Sublimation, Ph_2BBr selbst durch "Komproportionierung" gemäß $4 \text{ PhBBr}_2 + \text{Ph}_4\text{Sn} \rightarrow 4 \text{ Ph}_2\text{BBr} + \text{SnBr}_4$ ohne Lösungsmittel erhalten. PhBBr_2 wurde durch stöchiometrische Umsetzung von BBr_3 mit SnPh_4 ⁵¹⁾ dargestellt.

$\text{Ph}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BPh}_2$ wurde nach einer Vorschrift von Storch⁴⁰⁾ aus Ph_2BBr und $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ durch Br-Amid-Austausch syntetisiert.

Analysenmethoden

Die C/H- und N-Werte wurden durch Verbrennung im Mikroanalytischen Labor des Anorganisch-chemischen Institutes der Universität München bestimmt.

Die Platin- und Boranalysen wurden nach Aufschluß der Substanz mit Na_2O_2 in einer Parr-Bombe vorgenommen; ebenso die Brombestimmung. Kobalt wurde nach Aufschluß in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ komplexometrisch bestimmt, Platin über $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ elementar und Bor über die Mannitoborsäure alkalimetrisch. Die Brombestimmung erfolgte potentiometrisch.

Ein Teil der Analysen wurde von der Firma Dr.F.Pascher, Bonn, durchgeführt.

Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 225 Gitterspektrometer in KBr aufgenommen. ^1H -NMR-Spektren lieferte das Spektrometer-Modell A 60 von Varian, Meßfrequenz 60 MHz. Die ^1H -NMR-Spektren wurden in CH_2Cl_2 -Lösung mit TMS als interner Standard aufgenommen. Zur Aufnahme von ^{11}B -Spektren diente das Gerät Varian HA100, 32,1 MHz, bei BF_3OEt_2 als externem Standard.



C. Zusammenfassung der Ergebnisse

Cyanoborane

Der Cyanid-Halogenid-Austausch zwischen Borhalogeniden und Trimethylsilylcyanid ist eine allgemein anwendbare Synthesemethode für Cyanoborane. Sie versagt bei Dihalogenboranderivaten, denn das als Zwischenprodukt entstehende Monocyano-halogenboran koordiniert als Folge hinreichender Lewisacidität mit Trimethylsilylcyanid und/oder dem Dicyanoboran. Die Addukte setzen sich bei den Reaktionsbedingungen nicht weiter um. Auch die B-dimethylaminogruppe kann mit Trimethylsilylcyanid durch Cyanid substituiert werden. Zwei Dimethylaminogruppen gegen Cyanid auszutauschen gelingt nicht. Die Austauschreaktion wird gemäß $\text{Me}_2\text{N} < \text{Br} < \text{Cl}$ begünstigt. Ein weiterer Weg ist der Methyl-Cyanid-Austausch bzw. Methyl-Amid-Austausch zwischen Bis(amino)-borcyaniden und Trimethylboran. Je nach Art der Aminogruppe bildet sich Bis(amino)methylboran und Dimethylborcyanid bzw. Cyano(amino)methylboran und Amino(dimethyl)boran. So wurde $(\text{Me}_2\text{N})\text{MeBCN}$ durch Umsetzung von BMe_3 mit Bis(dimethylamino)-borcyanid und Cyano(dimethyl)boran aus 2-Cyano-1,3-dimethyl-1.3.2.-diazaboracyclopentan und BMe_3 dargestellt.

Monomer liegen nur Bis(amino)borcyanide vor, alle übrigen Cyanoborane sind entweder dimer $(\text{Me}_2\text{NB}(\text{Me})\text{CN})$ oder oligomer $(\text{Me}_2\text{BCN}, \text{Ph}_2\text{BCN})$. Die Oligomeren werden durch Triäthylphosphin leicht zu einfachen Addukten abgebaut, die thermolabil sind. Diese Addukte sind ebenso wie die oligomeren und polymeren Cyanoborane wenig oxidation- und hydrolyseempfindlich.

Die Frage, ob die "Cyanoborane" Cyanid- oder Isocyanid-Struktur besitzen, wird durch die IR- und ^{14}N -NMR-Spektren zu Gunsten der Cyanidstruktur entschieden. Bei den Autassoziationsprodukten entfällt diese Frage ohnehin.

In Verbindungen mit Cyanidbrücken vom Typ M-CN-M' liegt stets dasjenige Atom M' N-gebunden vor, das π -acider ist;

demgegenüber wird das Atom M an den Kohlenstoff gebunden, das π -basische Eigenschaften besitzt oder/und eine unpolarere Bindung ausbildet.

So substituiert monomeres Bis(dimethylamino)borcyanid (L) CO von Eisen- und Nickelcarbonyl und liefert mäßig stabile Komplexe vom Typ $\text{LFe}(\text{CO})_4$, $\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ und $\text{L}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$, die relativ rasch in $\text{LFe}(\text{CO})_3$ und $\text{LNi}(\text{CO})_2$ übergehen. In ihnen wirkt das Aminoborcyanid vermutlich als zweizähniger Brückenligand. In den löslichen CO-reichen Komplexen ist es über den Kohlenstoff der Cyanid-Gruppe an das Metall gebunden. Es liegen also Borisocyanid-Komplexe vor.

Die π -Akzeptorstärke der Isonitrilgruppen steigt bei Nickelkomplexen in der Reihe $\text{R-NC} < (\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-NC} < \text{Me}_3\text{Si-NC}$ an; bei $\text{LFe}(\text{CO})_4$ findet man jedoch die umgekehrte Reihenfolge.

Trikobaltmethyldidyloxyborane $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-O-BX}_2$

Führte die Reaktion von Bisaminoborcyaniden mit Metallcarbonylen zur Struktureinheit $\text{L}_n\text{-CN-BX}_2$, so bilden sich durch Umsetzung von Phenylborbromiden $\text{Ph}_{3-n}\text{BBr}_n$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ Methinyl-trikobalt-enneacarbonyl-Derivate der Struktureinheit $\text{Co}_3\text{C-O-BPh}_{2-n}\text{Br}_n$. Obgleich nur $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COB}(\text{Br})\text{Ph}$ analytisch rein isoliert werden konnte, sind auch die Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBPh}_2$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBBr}_2$ einigermaßen sichergestellt. Alle drei zersetzen sich in Lösung unter Abspaltung von Boroxolen, dabei sinkt die Zersetzungstendenz gemäß $\text{BBr}_2 > \text{BPh}_2 > \text{B}(\text{Br})\text{Ph}$. Die Reaktion von $\text{PhB}(\text{Br})\text{OCH}_2\text{Br}$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ liefert in Toluol in rascher, quantitativer Umsetzung Triphenylboroxol, Kobaltdibromid, Wasserstoff und Bis(tolyl)methan. In Hexan liefert diese Reaktion $(\text{PhBO})_3$ und CoBr_2 neben einer bromidfreien Kobaltcarbonyl-Verbindung unaufgeklärter Zusammensetzung.

Halogenmethyloxyborane

Außer den Methinyl-trikobalt-eneacarbonyl-borsäureestern wurde die Stoffklasse der Halogenmethylborsäureester $\text{XCH}_2\text{O-BX}_2$ aufgefunden. Diese läßt sich durch Trioxanspaltung mit Bor-halogeniden darstellen. Es sind mäßig stabile Verbindungen. Sie zersetzen sich in vielfältiger Weise. Qualitativ ergibt sich folgende Stabilitätsreihe: $\text{Me}_2\text{BOCH}_2\text{Br} > \text{MeB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2 > \text{B}(\text{OCH}_2\text{Br})_3 > \text{B}(\text{OCH}_2\text{Cl})_3 > \text{PhB}(\text{Br})\text{OCH}_2\text{Br} > \text{Ph}_2\text{BOCH}_2\text{Br}, \text{PhB}(\text{Cl})\text{OCH}_2\text{Cl} > \text{PhB}(\text{OCH}_2\text{Cl})_2 > (\text{ClB}(\text{OCH}_2\text{Cl})_2, \text{BrB}(\text{OCH}_2\text{Br})_2, \text{Br}_2\text{BOCH}_2\text{Br}, \text{Cl}_2\text{BOCH}_2\text{Cl})$. Die letzten vier Verbindungen der Reihe konnten nicht rein isoliert werden, jedoch liefert die ^{11}B -NMR-Spektroskopie Hinweise auf ihre Existenz.

Der Vergleich von Methoxy- mit Brommethoxyboranen ermöglicht einen Einblick in die Verhältnisse der BO-Bindung. Eine empirische Abschätzung, der ^{11}B -NMR-Daten zu Grunde liegen, legt nahe, daß die π -Bindung geschwächt, die σ -Bindung gestärkt wird, wenn man von OCH_3 zu OCH_2Br übergeht.

Verfahren zur Ermittlung von ^{11}B -Abschirmungs-Parametern

In Anlehnung an Verfahren zur Ermittlung empirischer Abschirmungsparameter nach Good und Ritter⁸⁹⁾, Thompson und Davies⁹¹⁾, sowie Nöth und Vahrenkamp³⁰⁾ wird die chemische Verschiebung des ^{11}B -Kerns in einen elektronegativitäts-abhängigen diamagnetischen Abschirmungsbeitrag und einen paramagnetischen Abschirmungsbeitrag zerlegt. Letzterer setzt sich unter Berücksichtigung einer Reihe von Voraussetzungen aus einem vom Substitutionsgrad abhängigen π -Abschirmungsbeitrag pro Ligand und einem vom Substitutionsgrad unabhängigen Nachbargruppen-Anteil pro Ligand zusammen. Legt man ein stark vereinfachtes π -Rückbindungsmodell zu Grunde, bei dem das Maß der Rückbindung des einzelnen Liganden in $\text{Me}_{3-n}\text{BX}_n$

reziprok vom Substitutionsgrad n abhängt, so läßt sich durch eine algebraische Methode für jede Gruppe X eine Reihe von Abschirmungsparameter berechnen. Es werden auf Methyl bezogene Abschirmungsparameter für σ -, π - und Nachbargruppen-Effekte des Liganden X erhalten. Dieser Berechnung liegen die Änderung der Reihen $\text{Me}_{3-n}\text{BX}_n$ zu Grunde. Mit Hilfe der Good und Ritter'schen Parameter ließen sich für eine Anzahl von Liganden X bindungsbezogene σ -, π - und Nachbargruppen-Parameter aufstellen, die zur Berechnung von ^{11}B -NMR-Verschiebungen verwendet werden können. Die π -Abschirmungs-Parameter lassen sich mit den von Vaska und Peone ⁹⁶⁾ ermittelten " π -Elektro-negativitäten" korrelieren. Danach ergibt sich folgende π -Azidi-tätsreihe: $\text{F} < \text{OMe} < \text{OPh} < \text{OCH}_2\text{Br} < \text{NMe}_2 < \text{Cl} < \text{CH}=\text{CH}_2 < \text{CN} < \text{R}_2\text{B} < \text{Br} < \text{J}$.

Reaktivität von Metall-Peroxo-Komplexen mit Diborylderivaten

Ausgangspunkt dieser Untersuchung war die IR-Identität von Bis(tetraphenyl-diphosphino-äthan)kobalt-bis(diphenylboren) $(\text{TPE})_2\text{Co}(\text{BPh}_2)_2$ ¹⁵⁾ mit einer kristallinen Substanz der Zusammensetzung $(\text{TPE})_2\text{CoBrB}_2\text{O}_3\text{Ph}_4$. Beide Verbindungen wurden durch Umsetzung von $(\text{TPE})_2\text{CoH}$ mit Ph_2BBr erhalten. Es gelang, die zweite Verbindung aus $(\text{TPE})_2\text{CoBr}$, Sauerstoff und $\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ in einer unabhängigen Synthese darzustellen. In diesem Zusammenhang wurde gefunden, daß Tetrakis(triphenylphosphin)-Platin(0) mit Tetraphenyldiboroxyd und Sauerstoff zu $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}\cdot\text{O}_2\cdot\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ reagiert. Analog reagiert Bis(diphenylboryl)methylamin zu $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}\cdot\text{O}_2\cdot\text{Ph}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BPh}_2$. Die Umsetzung von Dioxygen-bis(triphenylphosphin)platin mit $\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$ führte zu Produkten, die sich IR-spektroskopisch von dem Produkt aus $(\text{Ph}_3)_4\text{Pt}/\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2/\text{O}_2$ unterscheiden.

D. Literaturverzeichnis

- 1) G.Schmid, *Angew.Chem.*82,920(1970).
- 2) H.A.Bent, *Chem.Rev.*61,275(1961).
- 3) D.R.Armstrong und P.G.Perkins, *J.Chem.Soc.*A1969,1044.
- 4) M.F.Lappert, *Chem.Rev.*1956,959.
- 5) H.Vahrenkamp, Dissertation, Universität München 1967.
- 6) R.S.Nyholm und M.L.Tobe, *Adv.Inorg.Chem.and Radiochem.*5,1(1963)
- 7) K.F.Purcell, *J.Amer.Chem.Soc.*89,247(1967).
- 8) E.Bessler und J.Goubeau, *Z.anorg.allg.Chem.*352,73(1967).
- 9) A.Meller und V.Gutman, *Monatsh.Chem.*95,1188(1964).
- 10) E.C.Evers, W.O.Freitag, W.A.Kriner und A.G.MacDiarmid, *J.Amer.Chem.Soc.*81,4493(1959).
- 11) R.Schell, Dissertation, Universität Marburg 1969.
- 12) E.C.Evers, W.O.Freitag, W.A.Kriner und MacDiarmid, *J.Amer.Chem.Soc.*81,5105(1959).
- 13) E.Poland, *Z.anorg.allg.Chem.*201,282(1931).
- 14) D.Seyfert und N.Kahlen, *J.Amer.Chem.Soc.*82,1080(1960).
- 15) G.Schmid und H.Nöth, *Chem.Ber.*100,2899(1967).
- 16) E.Abel, W.Gerrard und M.F.Lappert, *J.Chem.Soc.*1956,4697.
- 17) R.C.Wade, E.A.Sullivan, J.D.Berschied und K.F.Purcell, *J.Chem.Soc.*2,2246(1970).
- 18) F.A.Cotton und F.Zingales, *J.Amer.Chem.Soc.*83,351(1961).
- 19) D.F.Shriver und B.Swanson, *Inorg.Chem.*10,1354(1971).
- 20) L.Malatesta, *J.Chem.Soc.*1958,2323.
- 21) S.C.Jain und R.Rivest, *Inorg.Chim.Acta* 3,249(1969).
- 22) C.F.Nobile, M.Rossi und A.Sacco, *Inorg.Chim.Acta* 5,698(1971).
- 23) J.S.Thayer, *Inorg.Chem.*7,2595(1968).
- 24) D.Seyfert und N.Kahlen, *J.Org.Chem.*25, 809(1960).
- 25) J.J.McBride und H.C.Beachell, *J.Amer.Chem.Soc.*74,5247(1952).
- 26) T.A.Bitchey, W.H.Knoth, R.V.Lindey und W.H.Sharkey, *Chem.Com.*1968,1347.
- 27) A.Sacco, *Gazetta* 93,687(1963).
- 28) M.Witanowski und G.A.Webb, 'Nitrogen-NMR', Plenum Press 1973.
- 29) M.Witanowski, L.Stefaniak und H.Januszewski, *Tetrahedron* 23,4299(1967).
- 30) H.Nöth und H.Vahrenkamp, *Chem.Ber.*99,1049(1966).
- 31) K.Niedenzu, *Fortschr.Chem.Forschg.*15,146(1970)
- 32) B.Wrackmeyer, uneröffentl.Untersuchungen, Universität München 1974.
- 33) J.Chatt und F.A.Hart, *J.Chem.Soc.*1960,1378.
- 34) T.P.Onak, H.Landesmann, R.F.Williams und J.Shapiro, *J.Physic.Chem.*63,1533(1959).
- 35) A.Barabás, *J.Coord.Chem.*3,91(1973).
- 36) S.Schubert, *Inorg.Chem.*5,1071(1966).

- 37) F.A.Cotton und R.P.Parish, J.Chem.Soc.1960,1440.
- 38) M.Bigorgne, J.Organometal.Chem.1,101(1963).
- 39) K.Jones und E.F.Mooney, Annual Rev.NMR-Spectr.2,275(1969).
- 40) W.Storch, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1969.
- 41) C.J.Pouchert, 'The Aldrich Library of Infrared Spectra', Aldrich Chemical Company, Inc., 1970.
- 42) L.J.Bellamy, W.Gerrard, M.F.Lappert und R.L.Williams, J.Chem.Soc.1958,2412.
- 43) H.Schäfer, Dissertation, Universität Marburg, 1969.
- 44) E.W.Abel, W.Gerrard und M.F.Lappert, J.Chem.Soc.1957,3833.
- 45) J.Casanova,Jr., H.R.Kiefer, D.Kuwada und A.H.Boulton, Tetrahedron Letters 12,703(1965).
- 46) D.W.A.Sharp und N.Sheppard, J.Chem.Soc.1957,624.
- 47) P.M.Gross und J.H.Saylor, J.Amer.Chem.Soc.53,1748(1931).
- 48) E.B.Whipple, W.E.Stewart und G.S.Reddy, J.Chem.Phys.34,2136 (1961).
- 49) W.Becker, Dissertation, Universität München, 1972.
- 50) W.Sundermeyer und W.Verbeek, C.A.68P2989g(1967).
- 51) H.Nöth und H.Vahrenkamp, J.Organometal.Chem.11,399(1968).
- 52) P.I.Paetzold und W.Hanson, Z.anorg.allg.Chem.345,79(1966).
- 53) H.C.Brown, J.Amer.Chem.Soc.67,374(1945).
- 54) E.E.Erickson, F.C.Dunderloy, J.Crg.Chem.24,1161(1959).
- 55) E.Wiberg und K.Schuster, Z.anorg.allg.Chem.213,77(1933).
- 56) H.A.Skinner und N.B.Smith, J.Chem.Soc.1954,2324.
- 57) H.Nöth und P.Fritz, Z.anorg.allg.Chem.322, 297(1963).
- 58) Tai-Tzer Wang, P.J.Busse und K.Niedenzu, Inorg.Chem.9,2150 (1970).
- 59) C.W.Lidy und W.Sundermeyer, Chem.Ber.106,587(1973).
- 60) G.B.Deacon und J.H.S.Green, Spectrochim.Acta 24A,815(1968).
- 61) G.Brauer, 'Handbuch der präparativen anorganischen Chemie', 1322(1962).
- 62) G.Brauer, 'Handbuch d.präp.anorg.Chem.', 1323(1962).
- 63) G.Brauer, 'Handbuch d.präp.anorg.Chem.', 586(1962).
- 64) G.Bor, L.Marko und B.Marko, Chem.Ber.95,333(1962).
- 65) F.Klanberg, W.B.Askew und L.J.Guggenberger, Inorg.Chem.7, 2265(1968).
- 66) G.Schmid und B.Stutte, J.Organometal.Chem.37,375 (1972).
- 67) D.E.Shriver, Coord.Chem.Rev.8,15(1972).
- 68) H.Schäfer, unveröffentlichte Untersuchungen, Universität München, 1972.
- 69) H.Nöth und G.Schmid, Allg.prakt.Chem.345,69(1966).
- 70) G.Bor, B.Marko und L.Marko, Acta Chim.Acad.Sci.Hung.27,395 (1961).
- 71) F.A.Cotton und R.R.Monchamp, J.Chem.Soc.1960,1882.
- 72) P.Szabò, L.Fekete und G.Bor, J.Organometal.Chem.12,245(1968).
- 73) R.J.Ziegler, J.M.Burlitch, S.E.Hayes und Q.M.Risen,Jr., Inorg.Chem.11, 702(1972)

- 74) G.Palyi, F.Piacenti und L.Marko, *Inorg.Chim.Acta.*4,109(1970).
- 75) R.H.Robinson und W.S.Tham, *J.Chem.Soc.*A1968,1784.
- 76) D.W.Aubrey, M.F.Lappert und H.Pyszora, *J.Chem.Soc.*1961,1931.
- 77) H.Stephen, W.Short und G.Gladding, *J.Chem.Soc.*117,510(1920).
- 78) W.Gerrard und M.F.Lappert, *Chem.Rev.*58,58(1958).
- 79) M.F.Lappert und H.Pyszora, *J.Chem.Soc.*A1968,1028.
- 80) J.D.Edwards, W.Gerrard und M.F.Lappert, *J.Chem.Soc.*1955,1470.
- 81) G.Costa, A.Camus, N.Marsich und L.Gatti, *J.Organometal.Chem.*8,339(1967).
- 82) K.Niedenzu, *J.Organometal.Chem.*35,10(1972).
- 83) J.C.Lockhart, *Spectrochim.Acta* 24A,1205(1968).
- 84) D.R.Armstrong, D.G.Perkins, *Chem.Com.*1965,337.
- 85) A.D.Buckingham, T.Schaefer und W.G.Schneider, *J.Chem.Phys.*32,1227(1960).
- 86) J.Goubeau und D.Hummel, *Z.phys.Chem.N.F.*20,15(1959).
- 87) J.Goubeau und R.Baumgärtner, *Z.anorg.allg.Chem.*337,174(1965).
- 88) T.Vladimirnoff und E.R.Malinowski, *J.Chem.Phys.*46,1830(1967).
- 89) C.D.Good und D.M.Ritter, *J.Amer.Chem.Soc.*84,1162(1962).
- 90) D.H.Whiffen, *J.Chem.Soc.*1956,1450.
- 91) R.J.Thompson und J.C.Davies,Jr., *Inorg.Chem.*4,1465(1965).
- 92) J.W.Emsley, J.Feeny und L.H.Sutcliffe, 'High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy', Pergamon Press, S 130(1965).
- 93) A.L.Allred und E.G.Rochow, *J.Amer.Chem.Soc.*79,5361(1957).
- 94) D.P.Dailey und J.N.Shoolery, *J.Amer.Chem.Soc.*77 3977(1955).
- 95) G.Varsányi, 'Vibrational Spectra of Benzene Derivate', Academic Press, S 142(1969).
- 96) L.Vaska und J.Peone,Jr., *Chem.Com.*1971 418.
- 97) L.S.Regen und G.M.Whiteside, *J.Organometal.Chem.*59,293(1973).
- 98) H.F.Shurvell und J.A.Faniran, *Can.J.Chem.*46, 2089(1968).
- 99) J.A.Ibers, *Chem.Com.*1968,235.
- 100) P.B.Chock und J.P.Halpern, *J.Amer.Chem.Soc.*88,3511(1966).
- 101) L.Summers, *Chem.Rev.*55,301(1955).
- 102) J.P.Halpern, *J.Amer.Chem.Soc.*91,2123(1969).
- 103) J.P.Halpern und J.Birk, *J.Amer.Chem.Soc.*88,3511(1966).
- 104) L.Klevan und J.Peone, *J.Chem.Educ.*10,670(1966).
- 105) R.Geltinger, unveröffentlichte Untersuchungen, Universität München, 1970.
- 106) L.Baton und J.M.Crump, *Inorg.Chem.*12,2506(1973).
- 107) A.G.Davies, *Prog.Boron Chem.*1,265(1964).
- 108) E.H.Farmer, *Trans.Faraday Soc.*38,340(1942)
- 109) A.G.Davies, *J.Chem.Soc.*1959,438.
- 110) J.Kroner, D.Nölle und H.Nöth, *Z.Naturforsch.*28b,416(1973)

Lebenslauf

Am 7. Jan. 1941 wurde ich in Neumarkt-St. Veit geboren. Meine Eltern Sebastian Geltinger, Gleiswerker, und Franziska Geltinger, Hausfrau, ermöglichten mir nach dem Volksschulabschluß den Besuch der Mittelschule Eggenfelden. Bei den Farbwerken Hoechst in Gendorf wurde ich zum Chemielaboranten ausgebildet. Nach dem Besuch des Münchenkollegs (1961-1964) und der Reifeprüfung studierte ich ab dem Sommersemester 1964 an der Universität München Chemie. Nach der Diplomprüfung (Okt. 1969) erhielt ich im Juli 1971 das Diplom. Ab Februar 1969 arbeitete ich unter Leitung von Herrn Prof. H. Nöth an meiner Diplomarbeit (bis Juli 1971) und an meiner Doktorarbeit (bis Jan 1974). Seit August 1966 bin ich mit Ulrike Hermann, Pharmazeutisch-Technische-Assistentin, verheiratet. Im April 1967 wurde unser Sohn Ulrich geboren.

